

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO
DE LOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA
DE ENERGÍA DE POLI(ÁCIDO ACRÍLICO)
DOPADO CON IONES DE Tb³⁺ Y Eu³⁺.**

Tesis que presenta

Ing. Quím. José Alberto Rosendo Rico

Para obtener el grado de :

Maestro en Ciencias (Química)

28 de mayo de 2001



COORDINACIÓN DE SERVICIOS
DOCUMENTALES - BIBLIOTECA



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
UNIDAD IZTAPALAPA,
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Asesor: Rubén Arroyo Murillo

Área: Química Inorgánica

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
SERVICIO DE DOCUMENTALES - BIBLIOTECA

Este trabajo se realizó en el Departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa bajo la asesoría del Dr. Rubén Arroyo Murillo

A mis padres:

Adán y Elisa, ¿Cómo decirles lo que representan para mí?....se han preocupado siempre por darme un lugar y otorgarme realmente una formación, tantas veces se olvidaron de sus propias necesidades buscando mi bienestar y se preocuparon por mis inquietudes gozando conmigo al ver realizadas mis metas. Cuando necesito un consejo están ustedes siempre dispuestos. Aunque tenga yo una forma de pensar diferente respetan mi forma de ver la vida, escuchan y entienden mis necesidades de gozar de libertades. Agradezco a la vida en verdad, el orgullo de ser parte de ustedes porque se que siempre serán mis amigos....gracias por todo.

A mis tías: Infra Elia y Gisela por su gran apoyo incondicional y que ha sido importante para que este logro se haya realizado...muchas gracias.

A mis hermano(a)s: Adán, Ramón, Mónica y Claudia porque ustedes saben que mis logros los comparto con ustedes...gracias porque siempre me sentí respaldado en todo momento por todos.

A mis sobrino(a)s: Mónica Elizabeth, Abril, Danna Kristell, Claudia Andrea, Jorge Alonso y José Ramón.

A mis cuñado(a)s: Lupita, Jorge, Clara y Jesús

Agradezco al Dr. Rubén Arroyo Murillo su valiosa asesoría en la realización de este trabajo de tesis, por su confianza y por su calidad humana.

A mis sinodales: Humberto Vázquez Torres, Lauro Bucio Galindo y Rubén Arroyo Murillo por su contribución en este trabajo de tesis.

Al M. en C. Mario Luis Flores Huerta por su valiosa ayuda en este trabajo de tesis y por su amistad brindada en todo momento.

A la Dra. Rosalinda Contreras Theurel por su contribución motivacional en mi persona.

A todos mis compañeros Araceli, Policarpo, Ana Rocío, Edith, Jorge, Olivia, Claudia, David, Rosa, Félix, Mario, Martha y Jesús por la amistad que nos une.

A mis amigos del CINVESTAV-IPN Raúl Salas, Victor, Carlos, George, Javier y Raúl Cartas que siempre han estado conmigo en todo momento.

Ana Rocío mi gran amiga, porque tu sabes que formas parte importante en mi vida, tu amistad es el motor de mi superación y tu presencia mi motivación.

CONTENIDO

	225983	
1.- NOMENCLATURA		6
2.- OBJETIVOS		9
3.- INTRODUCCIÓN		11
4.- PARTE EXPERIMENTAL		16
5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN		20
5.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR		22
5.1.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE MONÓMEROS		22
5.1.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE POLÍMEROS		32
5.2 INFRARROJO		36
5.3 FLUORESCENCIA		39
5.3.1 ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA		45
6.- CONCLUSIONES		52
7.- BIBLIOGRAFÍA		54

1.- NOMENCLATURA

1.- NOMENCLATURA

*RMN de ^1H .- Resonancia Magnética Nuclear de protón.

*RMN de ^{13}C .- Resonancia Magnética Nuclear de carbono.

*FT-IR.- Infrarrojo con transformada de Fourier.

*AA.- ácido acrílico.

*AA-Eu(1%).- ácido acrílico dopado con 1%mol de europio.

*AA-Tb(1%).- ácido acrílico dopado con 1%mol de terbio.

*AA-Eu(3%).- ácido acrílico dopado con 3%mol de europio.

*AA-Eu(4%).- ácido acrílico dopado con 4%mol de europio.

*AA-Eu(5%).- ácido acrílico dopado con 5%mol de europio.

*AA-Tb(4%).- ácido acrílico dopado con 4%mol de terbio.

*AA-Tb-Eu(1%-1%).- ácido acrílico dopado con 1%mol de terbio y 1%mol de europio.

*AA-Tb-Eu(1%-2%).- ácido acrílico dopado con 1%mol de terbio y 2%mol de europio.

*AA-Tb-Eu(1%-3%).- ácido acrílico dopado con 1%mol de terbio y 3%mol de europio.

*AA-Tb-Eu(1%-5%).- ácido acrílico dopado con 1%mol de terbio y 5%mol de europio.

*AA-Tb-Eu(2%-4%).- ácido acrílico dopado con 2%mol de terbio y 4%mol de europio.

*AA-Tb-Eu(4%-2%).- ácido acrílico dopado con 4%mol de terbio y 2%mol de europio.

- *PAA.- Poli(ácido acrílico).
- *PAA-Eu(0.5%).- Poli(ácido acrílico) dopado con 0.5%mol de europio.
- *PAA-Eu(1%).- Poli(ácido acrílico) dopado con 1%mol de europio.
- *PAA-Eu(1.4%).- Poli(ácido acrílico) dopado con 1%mol de europio.
- *PAA-Eu(2%).- Poli(ácido acrílico) dopado con 2%mol de europio.
- *PAA-Eu(3%).- Poli(ácido acrílico) dopado con 3%mol de europio.
- *PAA-Eu(4%).- Poli(ácido acrílico) dopado con 4%mol de europio.
- *PAA-Eu(5%).- Poli(ácido acrílico) dopado con 5%mol de europio.
- *PAA-Tb(1%).- Poli(ácido acrílico) dopado con 1%mol de terbio.
- *PAA-Tb(2%).- Poli(ácido acrílico) dopado con 2%mol de terbio.
- *PAA-Tb(4%).- Poli(ácido acrílico) dopado con 4%mol de terbio.
- *PAA-Tb-Eu(1%-0.5%).- Poli(ácido acrílico) dopado con 1%mol de terbio y 0.5%mol de europio.
- *PAA-Tb-Eu(1%-2%).- Poli(ácido acrílico) dopado con 1%mol de terbio y 2%mol de europio.
- *PAA-Tb-Eu(1%-3%).- Poli(ácido acrílico) dopado con 1%mol de terbio y 3%mol de europio.
- *PAA-Tb-Eu(2%-2%).- Poli(ácido acrílico) dopado con 2%mol de terbio y 2%mol de europio.
- *PAA-Tb-Eu(2%-4%).- Poli(ácido acrílico) dopado con 2%mol de terbio y 4%mol de europio.
- *PAA-Tb-Eu(4%-2%).- Poli(ácido acrílico) dopado con 4%mol de terbio y 2%mol de europio.

2.- OBJETIVOS

2.- OBJETIVOS

- Sintetizar poli(ácido acrílico) dopado con Eu^{+3} y Tb^{+3} y codopado con diferentes proporciones de ambos.
- Caracterizar los polímeros dopados mediante técnicas espectroscópicas (Resonancia Magnética Nuclear, Infrarrojo y Fluorescencia).
- Analizar propiedades luminiscentes de los polímeros dopados y la distribución de los cationes de terbio y europio en la matriz del polímero por medio de fluorescencia.

225983

3.- INTRODUCCIÓN

3.- INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la investigación de materiales acrílicos ha crecido considerablemente debido a sus excelentes propiedades. En general, los materiales acrílicos tienen una alta resistencia a la radiación ultravioleta, excelentes propiedades ópticas (buena transparencia), buena compatibilidad con aditivos y plastificantes, y son difíciles de hidrolizar.

Hoy los polímeros acrílicos son extensamente utilizados en pinturas para interiores y exteriores, aplicaciones en papel, adhesivos, parafinas, elastómeros y partes automotrices¹⁻². Particularmente, el poli(ácido acrílico) ha sido también usado como agente espesante³, para la preparación de cementos electrolíticos a través de la reacción con compuestos iónicos u óxidos metálicos⁴, como un material híbrido para aplicaciones biomédicas⁵, en la preparación de membranas usadas en procesos de separación de olefinas/parafinas⁶, y como hidrogeles⁷.

Los materiales basados en polímeros electrolíticos modificados con sales inorgánicas muestran propiedades únicas, las cuales han sido utilizadas para el desarrollo de dispositivos especiales⁸⁻¹⁰. Una de las aplicaciones importantes de estos materiales es la inmovilización de dopantes en la matriz polimérica para prevenir segregación de otras fases suspendidas⁸, permitiendo la estabilización de diferentes clases de precursores dopantes. Particularmente, el poli(ácido

acrílico) impide la segregación de cationes dopantes debido a la coordinación de los carboxilatos del polímero con los iones metálicos, haciendo que éste polímero sea una matriz conveniente para incorporar, por ejemplo, iones de tierras raras sin una reducción de la eficiencia y del tiempo de vida de la luminiscencia^{6,11}.

Los materiales dopados con Eu^{3+} y Tb^{3+} tienen importantes propiedades ópticas y, además, las transiciones de fluorescencia del Eu^{3+} pueden interpretarse en términos de la composición y la estructura local de la matriz¹²⁻¹⁴.

Las propiedades únicas de los polímeros electrolíticos que contienen cationes mono y divalentes son prometedoras para el desarrollo de películas finas para ser usadas en baterías de estado sólido, dispositivos electrocrómicos y microiónicos¹⁵. Para el caso de cationes trivalentes, la encapsulación ofrece la posibilidad de obtener compuestos luminiscentes estables con aplicación potencial en optoelectrónica, láser y otras áreas del tecnológicas¹⁶.

A pesar del trabajo extensivo realizado en décadas pasadas sobre estos materiales poliméricos, la interpretación de los abundantes resultados empíricos ha sido impedida por la falta del conocimiento detallado de la estructura de la cadena. Los polímeros electrolíticos presentan ciertas características semejantes a las de un líquido, con el polímero actuando como un solvente "inmóvil"¹⁷⁻¹⁸. Las propiedades de los compuestos polielectrolíticos dependen de la

estructura de la red. La simetría local del ion agregado al interior del polímero puede conocerse estudiando sus propiedades fluorescentes. Las propiedades de luminiscencia de iones lantánidos en soluciones acuosas son conocidas por ser fuertemente influenciadas por alteraciones al interior de la esfera de coordinación de estos iones metálicos. Por ejemplo, se ha establecido que el Tb^{+3} y el Eu^{+3} son excelentes sondas luminiscentes para el estudio de proteínas, ácidos nucleicos y polielectrolitos sintéticos²⁰. La observación de la luminiscencia de iones lantánidos consiste en la transición entre los estados derivados de los electrones en el nivel f. Como resultado, los mecanismos principales de la emisión observable dependen del tipo y cantidad de ligantes, así como de su simetría alrededor del ion metálico¹⁹⁻²⁰.

En este trabajo reportamos la síntesis y caracterización del poli(ácido acrílico) dopado con diferentes cantidades de Eu^{3+} y Tb^{3+} respectivamente y con combinaciones de estos metales. Las sales de poli(ácido acrílico) pueden ser producidas mediante la neutralización del material polimérico, o por la polimerización de las sales de ácido acrílico monomérico²¹. Este último método fue seleccionado porque la neutralización parcial del poli(ácido acrílico) puede producir un gran número de productos indeseables (por ejemplo productos con mala distribución de los iones dopantes en la matriz del polímero que impidan un estudio de sus propiedades luminiscentes), y este no es el caso para la polimerización de las sales acrílicas²¹. Los óxidos de europio y terbio fueron seleccionados como fuente de cationes para

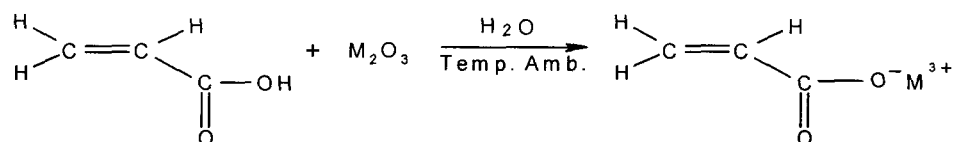
evitar la presencia de contraiones que aparecerían si son utilizadas otras sales. Además se discuten los diversos procesos que puede producir la emisión de fotones de un material sólido como consecuencia de una excitación previa y, se analizan los procesos de transferencia de energía entre un sistema absorbedor y otro emisor. Desde que se crean los estados electrónicos excitados hasta que la energía es disipada, la energía puede viajar dentro del material de un átomo o molécula a otro. A este proceso se le conoce con el nombre de “transferencia de energía”. Este fenómeno ocurre en un gran número de materiales diferentes bajo condiciones físicas diversas y representa un tópico de investigación importante²².

4.- PARTE EXPERIMENTAL

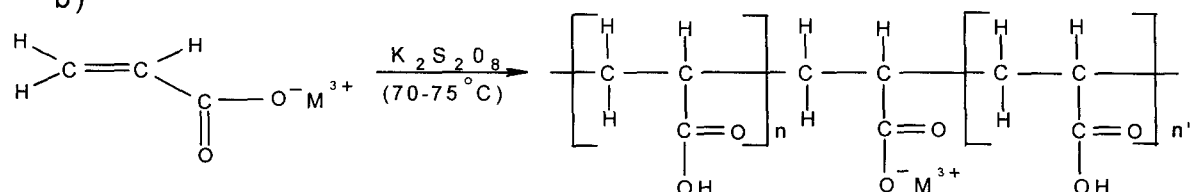
4.- PARTE EXPERIMENTAL

El ácido acrílico (Aldrich Chem. Co.) se purificó por destilación a presión reducida (130 mmHg) y a una temperatura de 85°C. Un mol de ácido acrílico fue disuelto en agua desionizada en una relación 1:20 mol, y diferentes cantidades de Eu_2O_3 (99.9%, Aldrich Chem. Co.) y/o Tb_2O_3 fueron adicionadas respectivamente a la solución con agitación (esquema 1a). El Tb_2O_3 se obtuvo a partir de Tb_4O_7 (99.9%, Aldrich Chem. Co.) pasándole un flujo de hidrógeno a 1000 °C durante 36 horas. Cabe mencionarse que el tiempo que toma la disolución del Tb_2O_3 es mayor que el observado en el Eu_2O_3 . Cuando el óxido de los respectivos metales se disolvió completamente, se adicionó como iniciador persulfato de potasio (99%, Aldrich Chem. Co.) en una relación de 10^{-3} moles de iniciador por cada mol de ácido acrílico. La polimerización se llevó a cabo a una temperatura de 70-75°C en un equipo de vidrio para reflujo durante 60 minutos (esquema 1b).

a)



b)



Esquema 1.- Síntesis del poli(ácido acrílico) dopado con Eu^{3+} y/o Tb^{3+} ($M = \text{Eu}, \text{Tb}$).

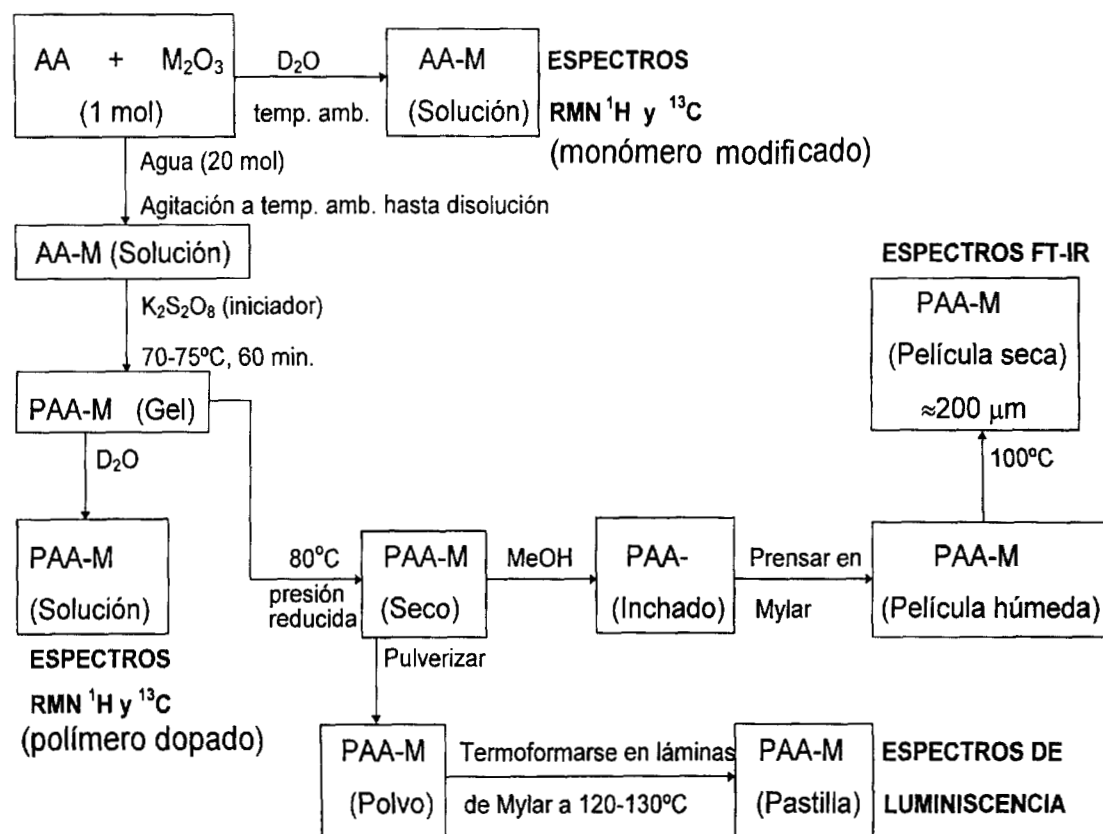
Después de ese tiempo se obtuvo un gel, el cual se transfirió a un recipiente de teflón para secarlo a presión reducida (50 mmHg); la temperatura utilizada fue de 80°C. Una cantidad de polímero (0.7 g) finamente pulverizado fue termoformado entre dos láminas de Mylar a una temperatura de 130-135°C y a una presión de 50 kg/cm² para obtener pastillas de espesor similar.

Para los estudios de Resonancia Magnética Nuclear, las muestras fueron preparadas disolviendo los monómeros y los polímeros recién preparados en agua deuterada. Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C se obtuvieron a 500.13 y 125.77 Mhz respectivamente utilizando un espectrómetro de RMN Bruker DMX500. Los desplazamientos químicos están referidos al ácido 2,2-dimetil-2-silapentano-5-sulfónico el cual fue adicionado a las soluciones como una referencia interna. Es importante mencionar que los espectros de RMN para los polímeros dopados se realizaron dopando hasta 1.4%mol debido a que más cantidad de dopante hace insoluble al polímero en el agua.

Para el espectro de transmisión FT-IR se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer 1600 con una resolución de 2 cm⁻¹; las películas analizadas se prepararon con pequeñas cantidades de polímero hinchado en metanol y prensado entre dos láminas de Mylar para obtener películas de alrededor de 200 micras de espesor, las cuales se secaron en un horno a 100°C durante la noche. Sus espectros fueron obtenidos soportando la película entre dos placas de NaCl.

Los espectros de luminiscencia fueron medidos con un espectrómetro Perkin Elmer LD-50B a temperatura ambiente. Los espectros de emisión fueron obtenidos excitando a 330, 355, 394 y 488 nm y los espectros de excitación fueron obtenidos midiendo la emisión a 546 y 618 nm.

A continuación se presenta esquemáticamente el procedimiento para sintetizar el poli(ácido acrílico) dopado con Tb^{3+} y/o Eu^{3+} y la forma de preparar las muestras para su análisis espectroscópico (esquema 2).



Esquema 2. Obtención del monómero modificado y del poli(ácido acrílico) dopado con Tb^{3+} y/o Eu^{3+} y su preparación para los respectivos análisis espectroscópicos.

5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

5.1.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE MONÓMEROS

5.1.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE POLÍMEROS

5.2 INFRARROJO

5.5 FLUORESCENCIA

5.3.1 ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA

5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

225983

Para el estudio de la incorporación de los iones metálicos Tb^{3+} y Eu^{3+} al poli(ácido acrílico) nos apoyamos principalmente en tres técnicas espectroscópicas: Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de 1H y ^{13}C , Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopia de Fluorescencia.

La técnica de Resonancia Magnética Nuclear nos da información estructural y conformacional de los compuestos ya estudiados²³; en nuestro caso nos interesa comprobar mediante esta técnica el intercambio del protón ácido del ácido acrílico y poli(ácido acrílico) por los iones metálicos de Tb^{3+} y/o Eu^{3+} , los cuales afectan de diferente manera los desplazamientos químicos de los demás átomos del compuesto.

La espectroscopía Infrarroja es una técnica de absorción en la cual una cierta longitud de onda se hace incidir sobre la muestra del compuesto problema; se detecta la luz no absorbida y de esta información es posible determinar el tipo de grupos químicos presentes y poder precisar la estructura de la molécula²³.

La espectroscopía de Fluorescencia en nuestro caso es una de las más importantes porque nos establece de qué manera se da la transferencia de energía entre los iones metálicos y, además nos da información acerca de la distribución de dopante en la matriz. El fenómeno luminiscente consiste en la emisión de radiación luminosa

de un medio a otro en alguna zona del espectro electromagnético, como consecuencia de la irradiación con radiación electromagnética de una determinada longitud de onda; este fenómeno se presenta en materiales orgánicos e inorgánicos en estado sólido o líquido^{23, 24} y en materiales cristalinos o amorfos.

5.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

5.1.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE MONÓMEROS

La modificación del monómero con la incorporación de los iones de Eu^{3+} y Tb^{3+} se estudió por RMN de ^1H y de ^{13}C . Los espectros de ^1H de RMN de muestras de AA-puro, AA-Eu(3%) y AA-Eu(5%) se muestran en la figura 1, donde únicamente se reporta la región vinílica. Los picos de absorción debidos a agua y a protones ácidos no se muestran, esto último debido a que la señal para el protón ácido no da información importante debido a que se encuentra involucrado en la reacción de intercambio de los protones del ácido acrílico con el agua deuterada. El ácido acrílico puro muestra tres cuádrupletes localizados en 6.43 ppm, 6.18 ppm y 6.02 ppm que corresponden a los protones *cis*, *geminal* y *trans* respectivamente. Los espectros de muestras que contienen Eu^{3+} presentan desplazamientos a campos altos y señales relativamente anchas con respecto al monómero puro. El desplazamiento químico en las señales de los protones vinílicos se incrementa con el contenido de Eu^{3+} . Estas observaciones son similares a las observadas para las sales de

europio en medio acuoso²⁵. El desplazamiento más grande se observa para la señal del protón geminal (-0.34 ppm para el AA-Eu(5%)), mientras que el protón trans muestra desplazamientos mas pequeños (-0.23 ppm para el AA-Eu(5%)) lo cual es característico de sistemas olefinícos²⁶.

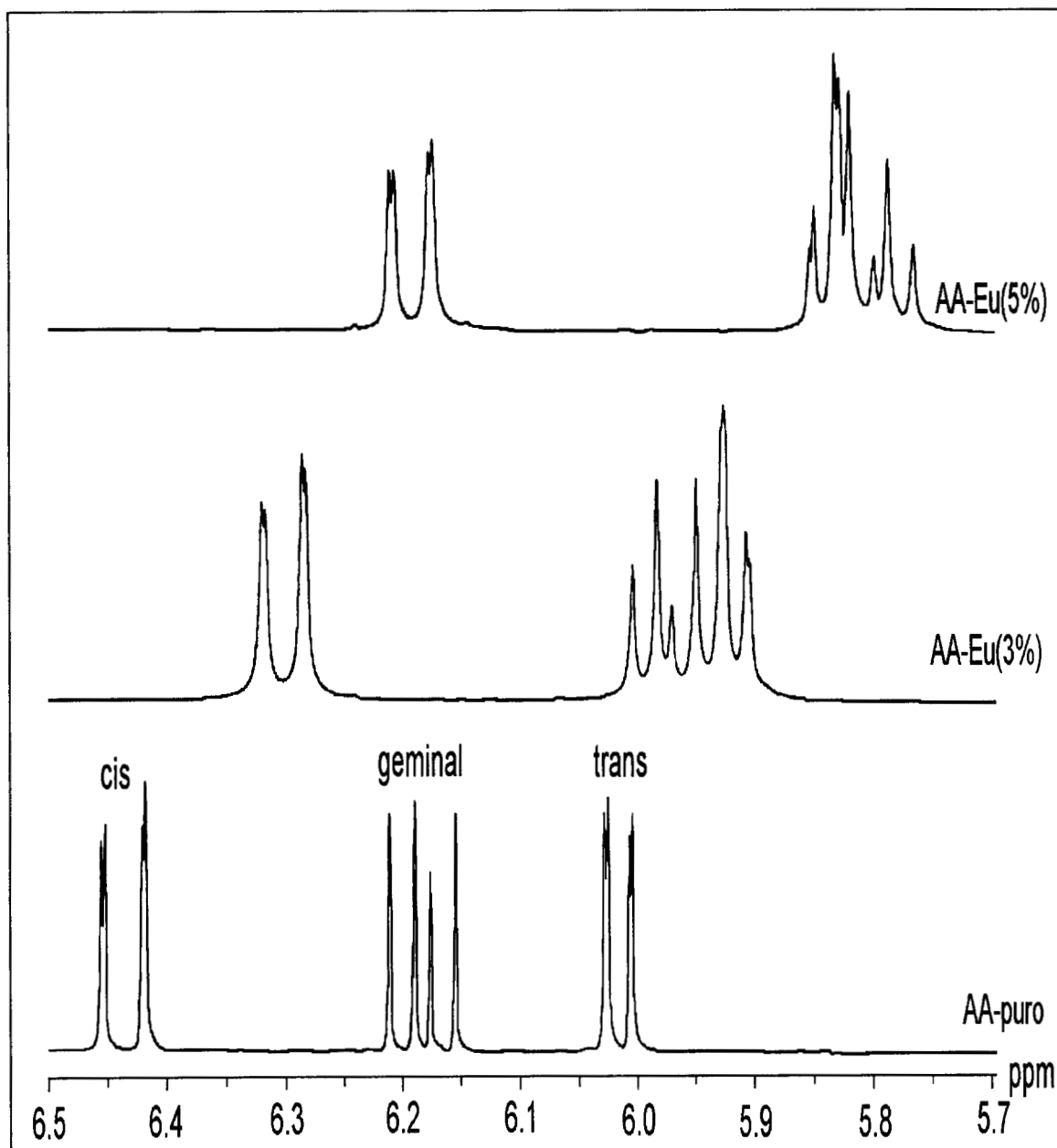


Figura 1. Espectros de RMN de ¹H de AA-puro, AA-Eu(3%) y AA-Eu(5%).

Los espectros de RMN de ^{13}C para los mismos compuestos de la figura 1 se presentan en la figura 2. El espectro del AA-puro muestra tres señales a 171.4 ppm, 129.0 ppm y 134.0 ppm correspondientes al carbono del carbonilo, metino y metileno respectivamente.

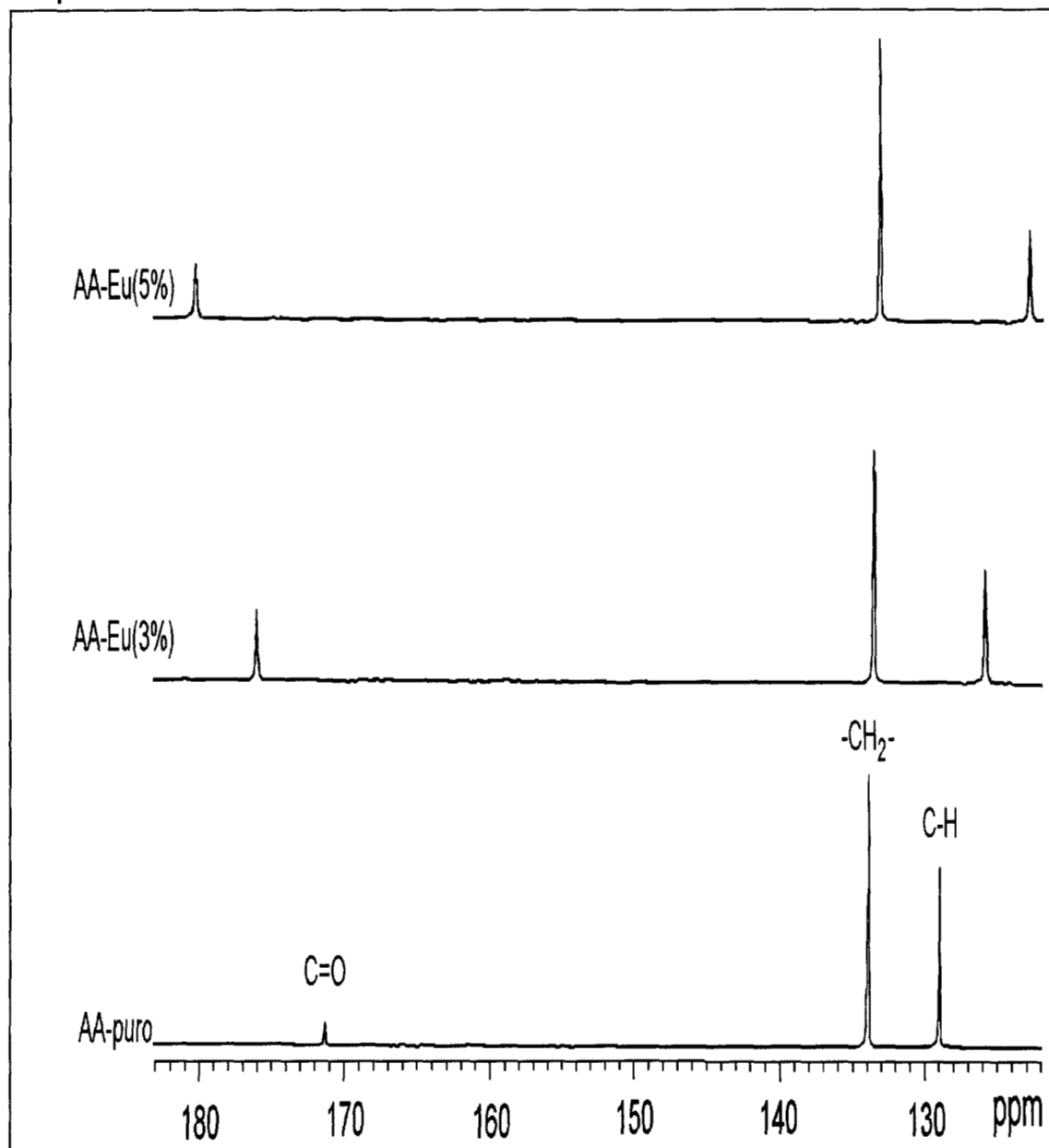


Figura 2. Espectros de RMN de ^{13}C de AA-puro, AA-Eu(3%) y AA-Eu(5%).

Cuando el Eu^{3+} es adicionado al monómero, la señal del carbono del grupo carboxílico se desplaza a campos bajos, mientras que la señal correspondiente al carbono vinílico se desplaza a campos altos. El desplazamiento a campos bajos para el carbono en el grupo carboxílico es debido a la formación del anión carboxilato²⁷. Estos resultados de RMN indican que la sal de acrilato de europio se forma durante la neutralización parcial del monómero. Los desplazamientos químicos en RMN de ^1H y ^{13}C para los compuestos antes mencionados se encuentran en las tablas 1 y 2 respectivamente.

Tabla 1. Desplazamientos químicos en RMN de ^1H de AA-puro, AA-Eu(3%) y AA-Eu(5%).

	Cis (ppm)	Geminal (ppm)	Trans (ppm)
AA-Puro	6.43	6.18	6.02
AA-Eu(3%)	6.30	5.97	5.91
AA-Eu(5%)	6.19	5.84	5.79

Tabla 2. Desplazamientos químicos en RMN de ^{13}C de AA-puro, AA-Eu(3%) y AA-Eu(5%).

	C=O (ppm)	C-H (ppm)	-CH ₂ - (ppm)
AA-Puro	171.4	129.0	134.0
AA-Eu(3%)	176.1	125.8	133.3
AA-Eu(5%)	180.4	122.9	133.2

En la figura 3 se presentan los espectros de RMN de ^1H de AA-puro, AA-Eu(1%), AA-Tb(1%), AA-Tb-Eu(1%-1%), AA-Tb-Eu(1%-2%), AA-Tb-Eu(1%-3%) y AA-Tb-Eu(1%-5%). Aquí se hace una comparación entre los espectros antes mencionados para ver los

cambios observados cuando se utilizan ambos iones y las combinaciones entre estos.

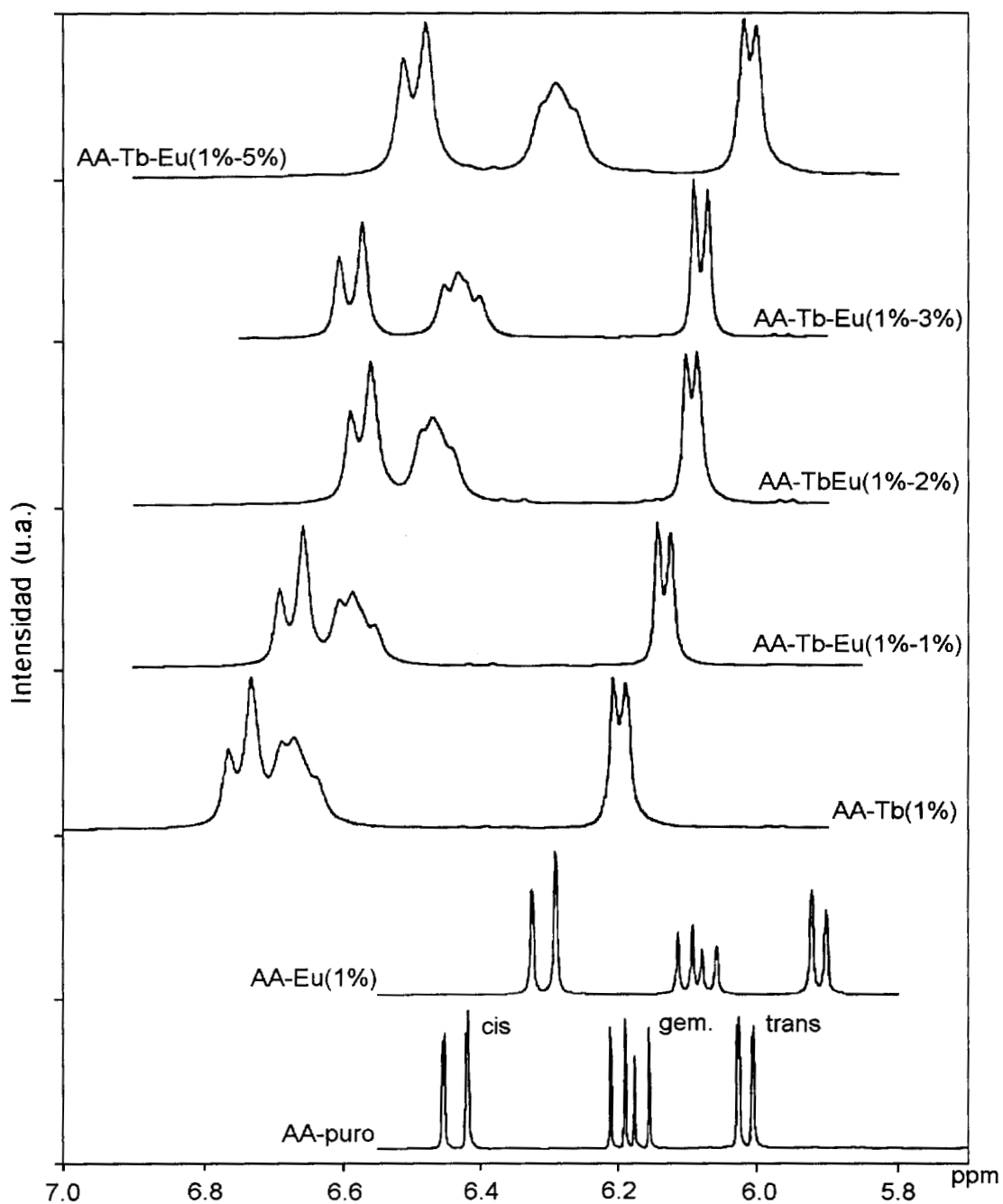


Figura 3. Espectros de RMN de ^1H de AA-puro, AA-Eu(1%), AA-Tb(1%), AA-Tb-Eu(1%-1%), AA-Tb-Eu(1%-2%), AA-Tb-Eu(1%-3%) y AA-Tb-Eu(1%-5%).

Observamos con anterioridad en la Figura 1 que a medida que nosotros vamos incrementando la cantidad de europio en el ácido acrílico las señales se van desplazando hacia campos altos, ahora cuando agregamos terbio se observan bandas más anchas y desplazadas a campos bajos con respecto del ácido acrílico puro; además también se observa un cambio significativo cuando nosotros codopamos con terbio y europio, manteniendo fija la cantidad de terbio e incrementando la cantidad de europio. Como es de esperarse, sucede un desplazamiento de las señales hacia campos altos a medida que incrementamos la cantidad de europio manteniéndose el ensanchamiento considerable de las bandas debido a la presencia de los iones de terbio.

Estas observaciones pueden ser explicadas debido a que el Eu^{3+} induce ensanchamientos pequeños a causa de una combinación de tiempo de relajación espín-electrón corto y anisotropías magnéticas moderadas²⁸.

Por otro lado el Tb^{3+} presenta tiempos de relajación largos y anisotropías magnéticas relativamente grandes, y debido a esto los iones de Tb^{3+} causan ensanchamientos apreciablemente mayores que los relacionados a Eu^{3+} ²⁸.

Los desplazamientos químicos en RMN de ^1H y ^{13}C para los compuestos antes mencionados se encuentran en las tablas 3 y 4 respectivamente.

Tabla 3. Desplazamientos químicos en RMN de ^1H de AA-puro, AA-Eu(1%), AA-Tb(1%), AA-Tb-Eu(1%-1%), AA-Tb-Eu(1%-2%), AA-Tb-Eu(1%-3%) y AA-Tb-Eu(1%-5%).

	Cis (ppm)	Geminal (ppm)	Trans (ppm)
AA-Puro	6.43	6.18	6.02
AA-Eu(1%)	6.31	6.01	5.91
AA-Tb(1%)	6.75	6.66	6.20
AA-Tb-Eu(1%-0.5%)	6.72	6.58	6.20
AA-Tb-Eu(1%-1%)	6.67	6.58	6.13
AA-Tb-Eu(1%-2%)	6.64	6.53	6.11
AA-Tb-Eu(1%-3%)	6.59	6.43	6.08
AA-Tb-Eu(1%-5%)	6.49	6.29	6.01

Tabla 4. Desplazamientos químicos en RMN de ^{13}C de AA-puro, AA-Eu(1%), AA-Tb(1%), AA-Tb-Eu(1%-1%), AA-Tb-Eu(1%-2%), AA-Tb-Eu(1%-3%) y AA-Tb-Eu(1%-5%).

	C=O (ppm)	C-H (ppm)	-CH ₂ - (ppm)
AA-Puro	171.4	129.0	134.0
AA-Eu(1%)	176.0	130.0	134.2
AA-Tb(1%)	180.1	128.1	135.3
AA-Tb-Eu(1%-0.5%)	179.4	127.4	135.5
AA-Tb-Eu(1%-1%)	183.1	126.8	134.9
AA-Tb-Eu(1%-2%)	184.7	125.5	134.8
AA-Tb-Eu(1%-3%)	184.4	125.2	134.9
AA-Tb-Eu(1%-5%)	188.8	122.5	134.5

En la figura 4 se presenta una comparación entre los espectros de RMN de ^1H del AA-Eu(4%), AA-Tb-Eu(2%-4%), AA-Tb-Eu(4%-2%), y AA-Tb(4%).

En el espectro de AA-Eu(4%) se observan tres cuádrupletes con desplazamientos químicos en 6.23 ppm, 5.92 ppm y 5.87 ppm correspondientes a los protones *cis*, *geminal* y *trans* respectivamente;

en el siguiente espectro mantuvimos fija la cantidad de Eu^{3+} en 4%mol y agregamos 2%mol de Tb^{3+} , como resultado el espectro presenta señales muy anchas que se desplazan a campos bajos con respecto al espectro anterior, resultados similares se presentan con los espectros de la figura 3.

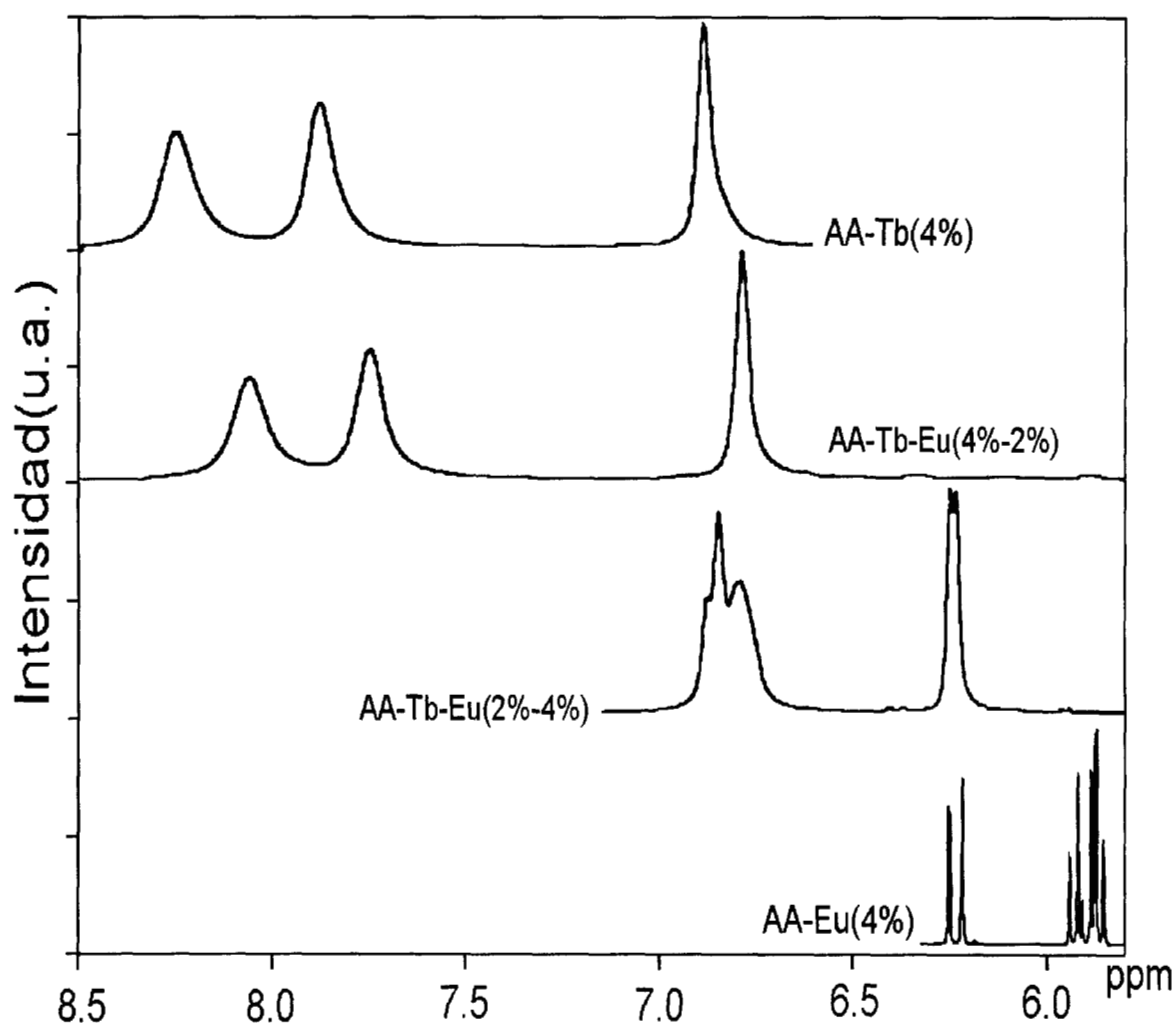


Figura 4. espectros de RMN de ^1H de AA-Eu(4%), AA-Tb-Eu(2%-4%), AA-Tb-Eu(4%-2%), y AA-Tb(4%).

Posteriormente en los dos siguientes espectros se mantuvo fija la cantidad de Tb^{3+} en 4%mol variando la cantidad de Eu^{3+} en 2%mol

y 0%mol y se tiene que en ambos casos las señales se desplazan todavía más hacia campos bajos con respecto a los espectros antes mencionados en la misma figura, observando además que el protón *geminal* en estos casos se desplaza más hacia campos bajos que el protón *cis* como se muestra en la figura 4. Los datos de los desplazamientos químicos en RMN de ^1H se dan en la tabla 5.

Tabla 5. Desplazamientos químicos en RMN de ^1H de AA-Eu(4%), AA-Tb-Eu(2%-4%), AA-Tb-Eu(4%-2%), y AA-Tb(4%).

	Cis (ppm)	Geminal (ppm)	Trans (ppm)
AA-Eu(4%)	6.23	5.92	5.87
AA-Tb-Eu(2%-4%)	6.86	6.79	6.24
AA-Tb-Eu(4%-2%)	7.75	8.06	6.79
AA-Tb(4%)	7.88	8.25	6.88

En la figura 5 tenemos espectros de RMN de ^{13}C para el AA-Eu(4%), AA-Tb-Eu(2%-4%), AA-Tb(4%) y AA-Tb-Eu(4%-2%). En esta figura podemos observar cómo el carbonilo se desplaza cada vez más hacia campos bajos y los desplazamientos químicos para el metino se desplazan en sentido contrario a los desplazamientos químicos para el carbonilo; mientras que los desplazamientos químicos para el metileno no presentan cambios muy apreciables. Los valores de los desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C se dan en la tabla 6. Estos resultados confirman que la neutralización parcial del monómero utilizando óxido de terbio y europio permite la formación de un monómero modificado.

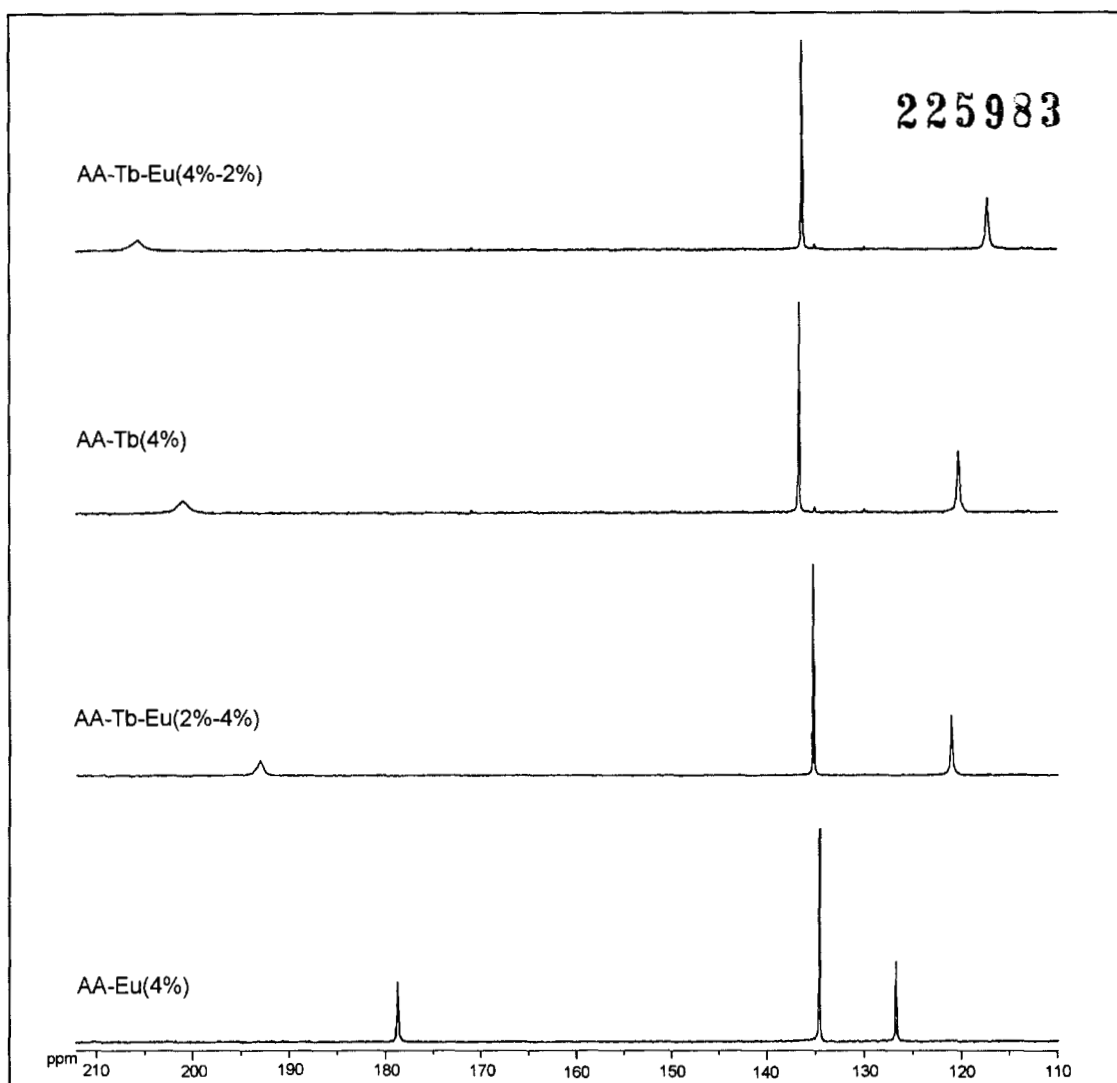


Figura 5. Espectros de RMN de ^{13}C de AA-Eu(4%), AA-Tb-Eu(2%-4%), AA-Tb(4%) y AA-Tb-Eu(4%-2%).

Tabla 6. Desplazamientos químicos en RMN de ^{13}C de AA-Eu(4%), AA-Tb-Eu(2%-4%), AA-Tb(4%) y AA-Tb-Eu(4%-2%).

	C=O (ppm)	C-H (ppm)	-CH ₂ - (ppm)
AA-Eu(4%)	178.8	126.7	134.7
AA-Tb-Eu(2%-4%)	193.1	120.9	135.3
AA-Tb(4%)	201.1	120.2	136.8
AA-Tb-Eu(4%-2%)	205.6	117.1	136.4

5.1.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE POLÍMEROS

Una vez obtenidos los diferentes monómeros modificados se procedió a polimerizarlos en las condiciones mencionadas en la parte experimental y se procedió a caracterizar los polímeros obtenidos para asegurarnos de que no habrá segregación de fases después de la formación del polímero. El principal objetivo de estudiar por RMN de ^1H y ^{13}C las sales de acrílico y los polímeros formados es de comprobar que realmente quedan incorporados los iones de europio y de terbio en la matriz polimérica.

Los espectros de RMN de ^1H del PAA-puro, PAA-Eu(1%) y PAA-Eu(1.4%) son mostrados en la figura 6.

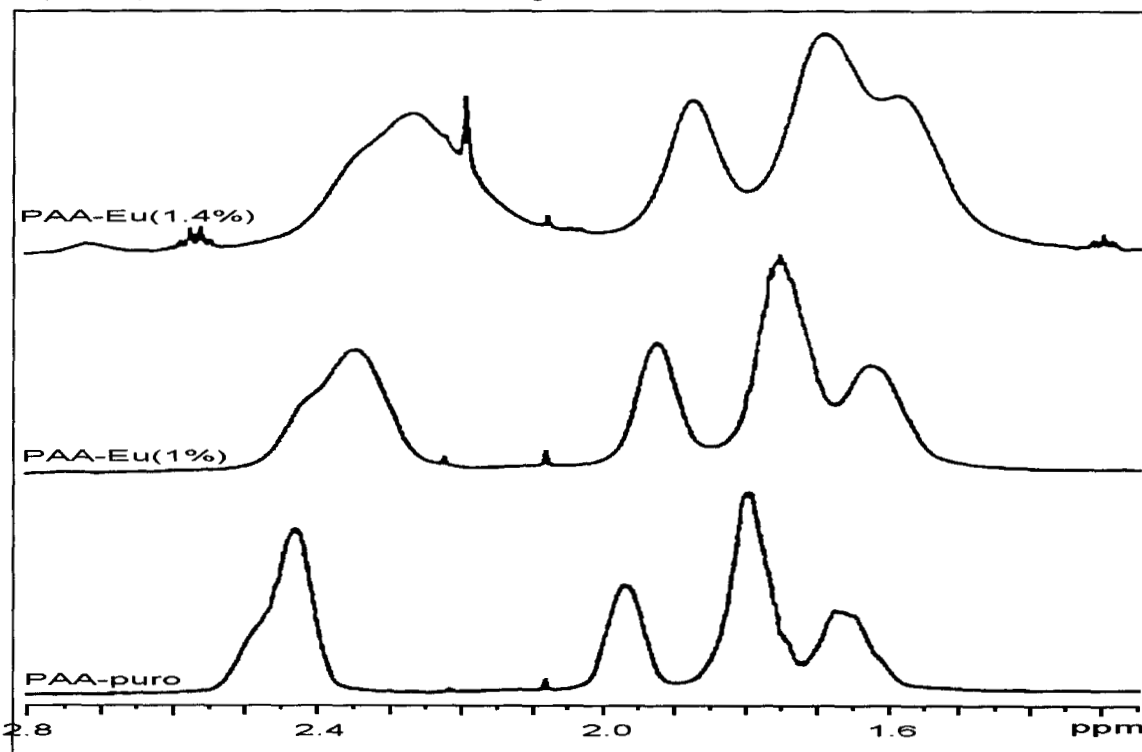


Figura 6. Espectros de RMN de ^1H de PAA-puro, PAA-Eu(1%) y PAA-Eu(1.4%).

El espectro de PAA-puro muestra las siguientes señales anchas: un multiplete a 1.79 ppm y un pico asimétrico a 2.43 ppm los cuales son debidos a protones metilénicos y metínicos respectivamente²⁹⁻³⁰. Los espectros de los polímeros dopados muestran señales corridas a campos altos con un ensanchamiento adicional debido a restricciones en la movilidad del polímero causadas por la neutralización parcial²⁹.

Una concentración de dopante mayor a 1.4%mol provoca un entrecruzamiento y una disminución en la solubilidad del polímero, por lo que ésta fue la máxima concentración utilizada.

Los desplazamientos químicos de RMN de ^1H del poli(ácido acrílico) puro y dopado con europio se dan en la tabla 7.

Tabla 7. Desplazamientos químicos en RMN de ^1H de PAA-puro, PAA-Eu(1%) y PAA-Eu(1.4%).

	Protones metilénicos	Protones metínicos
PAA-puro	1.79	2.43
PAA-Eu(1%)	1.76	2.34
PAA-Eu(1.4%)	1.72	2.26

Los espectros de ^1H del PAA-puro y PAA-Eu(1%) no pudieron compararse con el del PAA-Tb(1%) debido a que este último presenta un gran ensanchamiento que impide la lectura correcta de los desplazamientos químicos.

En RMN de ^{13}C se comprobó también la incorporación del dopante en el polímero. Se presentan en la figura 7 los espectros del PAA-puro, PAA-Eu(1%) y PAA-Tb(1%) respectivamente.

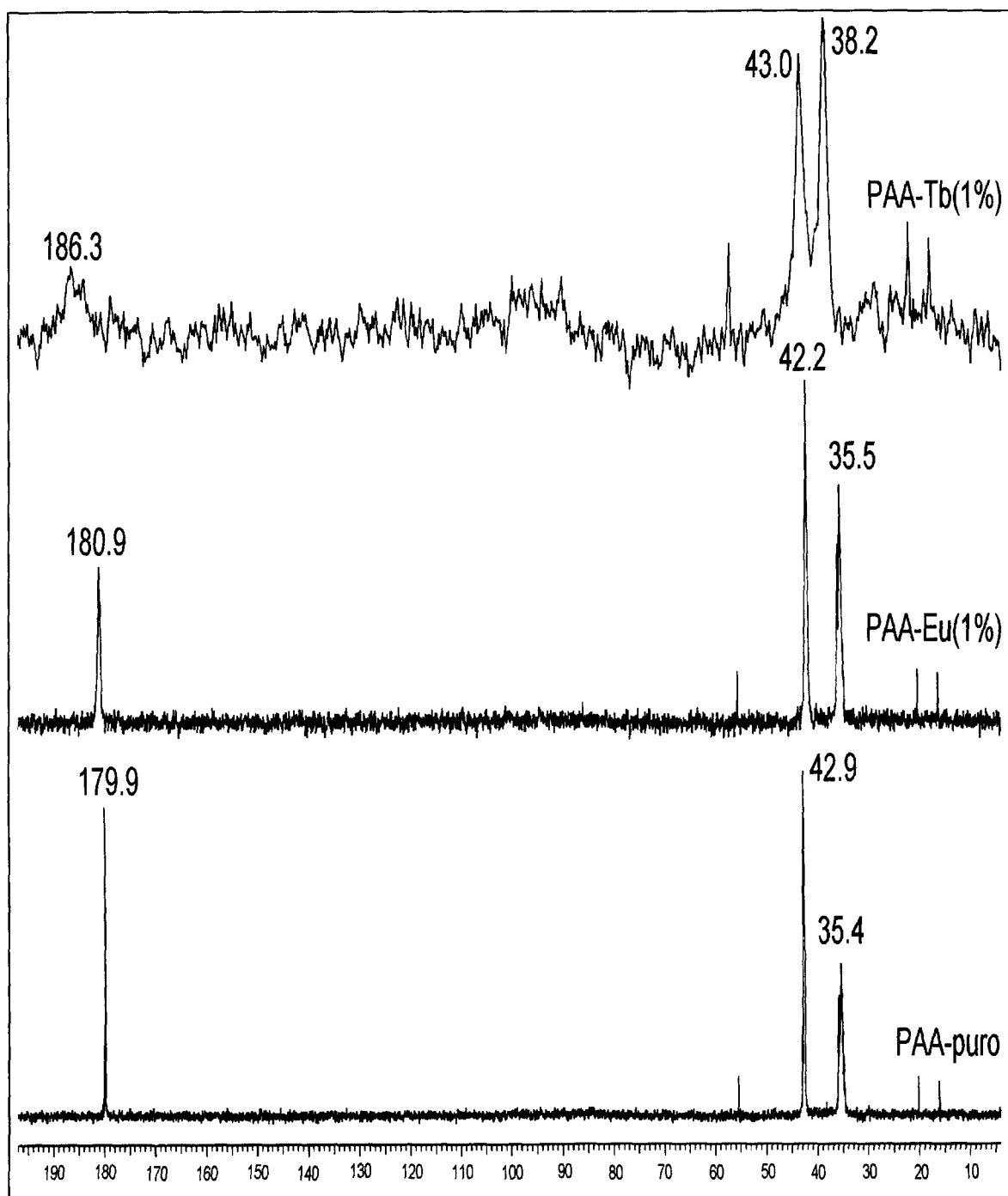


Figura 7. Espectros de RMN de ^{13}C de poli(ácido acrílico) puro y dopado con 1%mol de Eu^{3+} y 1%mol de Tb^{3+} .

El PAA-puro presenta desplazamientos químicos en 179.9 ppm, 35.5 ppm y 42.9 ppm correspondientes al carbono del carbonilo , metino y metileno respectivamente. Cuando el europio es adicionado al polímero, la señal de carbono del grupo carboxílico se desplaza a campos bajos y la del carbono vinílico se desplaza ligeramente hacia campos altos mientras que la del carbono metilénico permanece igual, esto es debido a que el carbono metilénico no siente tanto la influencia del ion incorporado al polímero por su relativa lejanía con respecto al ion. De la misma forma cuando el terbio es adicionado al polímero este presenta desplazamientos a campos bajos en todos sus carbonos con respecto al del poli(ácido acrílico) puro; las señales en el caso cuando se dopa con terbio presentan un ensanchamiento muy marcado. Los desplazamientos a campos bajos para el carbono en los grupos carboxílicos comprueban la presencia de los cationes de Eu^{+3} y Tb^{+3} en la matriz del polímero.

Los desplazamientos químicos del PAA-puro, PAA-Eu(1%) y PAA-Tb(1%) se dan en la tabla 8.

Tabla 8. Desplazamientos químicos en RMN de ^{13}C del PAA-puro, PAA-Eu(1%) y PAA-Tb(1%)

	C=O (ppm)	C-H (ppm)	-CH ₂ - (ppm)
PAA	179.9	35.5	42.9
PAA-Eu(1%)	180.9	35.5	42.2
PAA-Tb(1%)	186.3	38.2	43.0

Los resultados antes expuestos nos comprueban precisamente la incorporación de estos iones en la matriz. Lo anterior fue confirmado por los resultados de espectroscopia FT-IR.

5.2 INFRARROJO

Los espectros de FT-IR para el PAA-puro, PAA-Eu(1%), PAA-Eu(3%) y PAA-Eu(5%) se muestran en la figura 8 en el rango de 2000-1000 cm^{-1} .

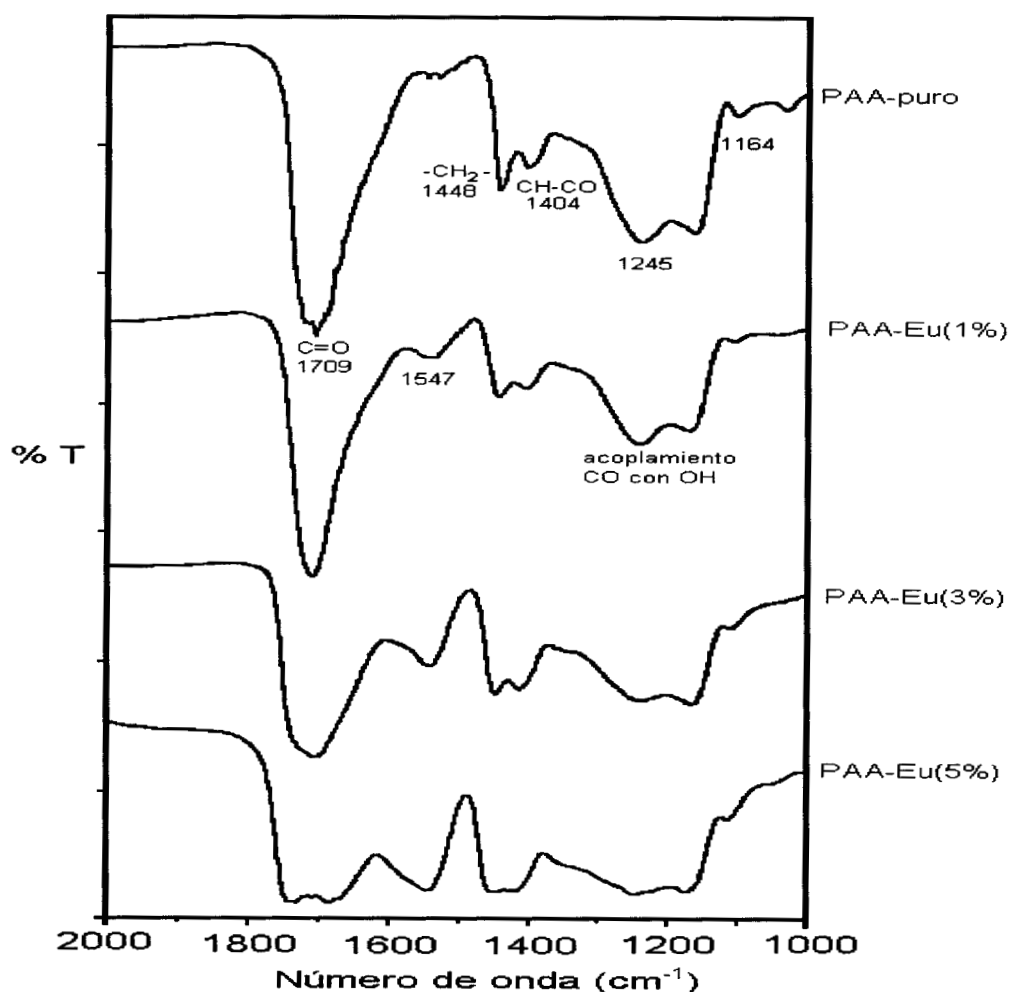


Figura 8. Espectros de FT-IR de PAA-puro, PAA-Eu(1%), PAA-Eu(3%) y PAA-Eu(5%).

Para comparación, los espectros fueron normalizado utilizando la banda de vibración de estiramiento C-H a 2955 cm^{-1} como referencia. El espectro del poli(ácido acrílico) puro presenta una banda intensa a 1709 cm^{-1} y una banda media a 1245 cm^{-1} que corresponden a la vibración C=O y C-O de los grupo carboxilo^{3,4}. Un doblete de intensidad media a 1448 y 1404 cm^{-1} que es asignado a la deformación -CH₂- y vibraciones de balanceo del grupo CH-CO^{3,4}, y un doblete a 1241 y 1164 cm^{-1} debido al acoplamiento de la vibración de estiramiento del grupo CO con la vibración de balanceo en el plano OH del grupo carboxílico^{3,4}.

Para las muestras que contienen Eu³⁺, las señales a 1448 y 1404 cm^{-1} quedan prácticamente igual, la banda a 1709 cm^{-1} se hace ancha y su intensidad se reduce, y una nueva banda aparece a 1547 cm^{-1} que se incrementa en intensidad cuando se incrementa la cantidad de Eu³⁺ en el polímero, estos resultados confirman que los iones de Eu³⁺ se encuentran incorporados en la matriz polimérica. Además, las señales a 1241 y 1164 cm^{-1} decrecen cuando se incrementa la cantidad de Eu³⁺, esto es debido a la perdida de los hidrógenos ácidos como resultado de la neutralización parcial del ácido acrílico^{3,4}.

Estos resultados muestran claramente que ocurre una coordinación entre los oxígenos del grupo carboxilo y los iones de Eu³⁺ en la matriz de PAA coordinándose a los grupos carboxilatos^{4,6}, aunque la manera en la cual esta coordinación se lleva a cabo es

difícil de establecer debido a la baja concentración de iones dopantes dentro del polímero.

En la figura 9 se presentan los espectros de FT-IR de PAA-Eu(4%), PAA-Tb(4%) y PAA-Tb-Eu(1%-3%), como puede observarse todas las muestras tienen la misma cantidad de dopante e independientemente del ion metálico de que se trate los espectros tienen mucha similitud entre sí. Estos resultados muestran que la incorporación tanto de los iones de Eu^{3+} como los de Tb^{3+} y la combinación de ambos en la matriz del polímero se da de manera semejante.

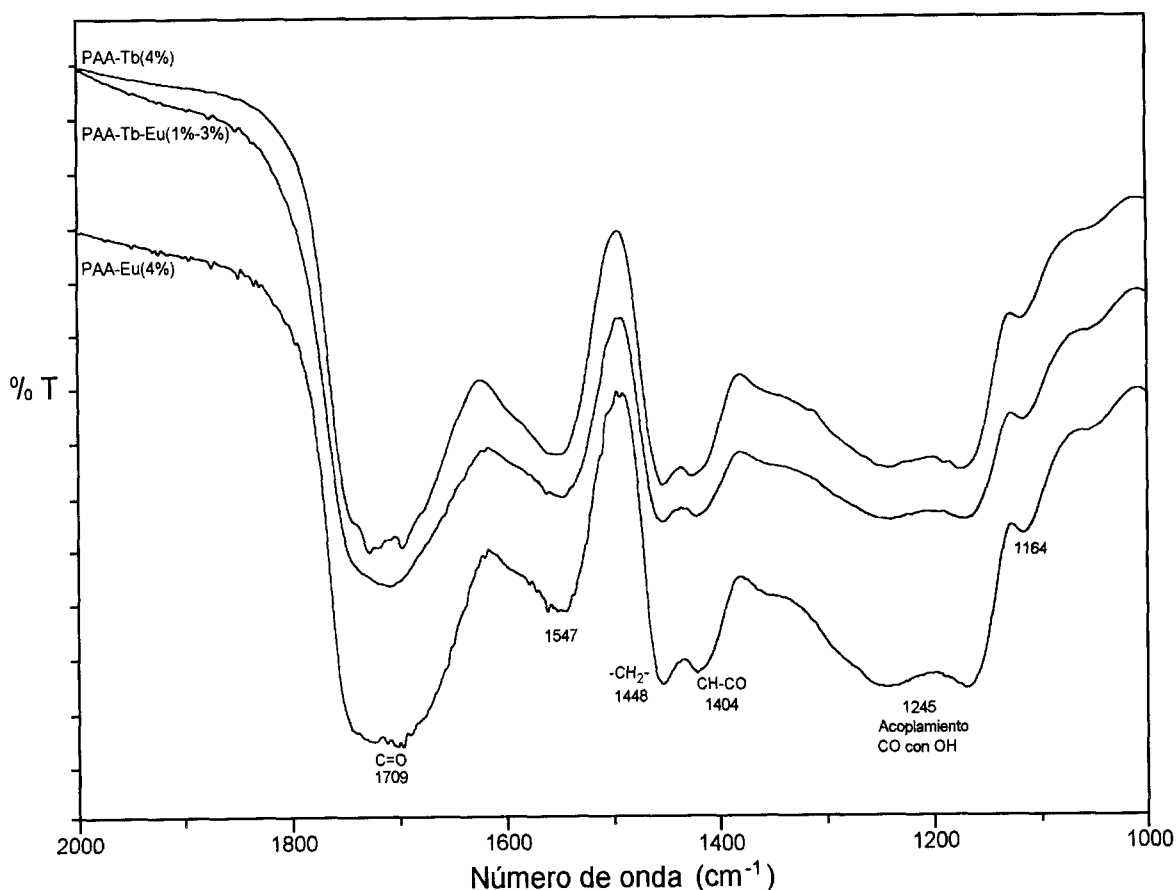


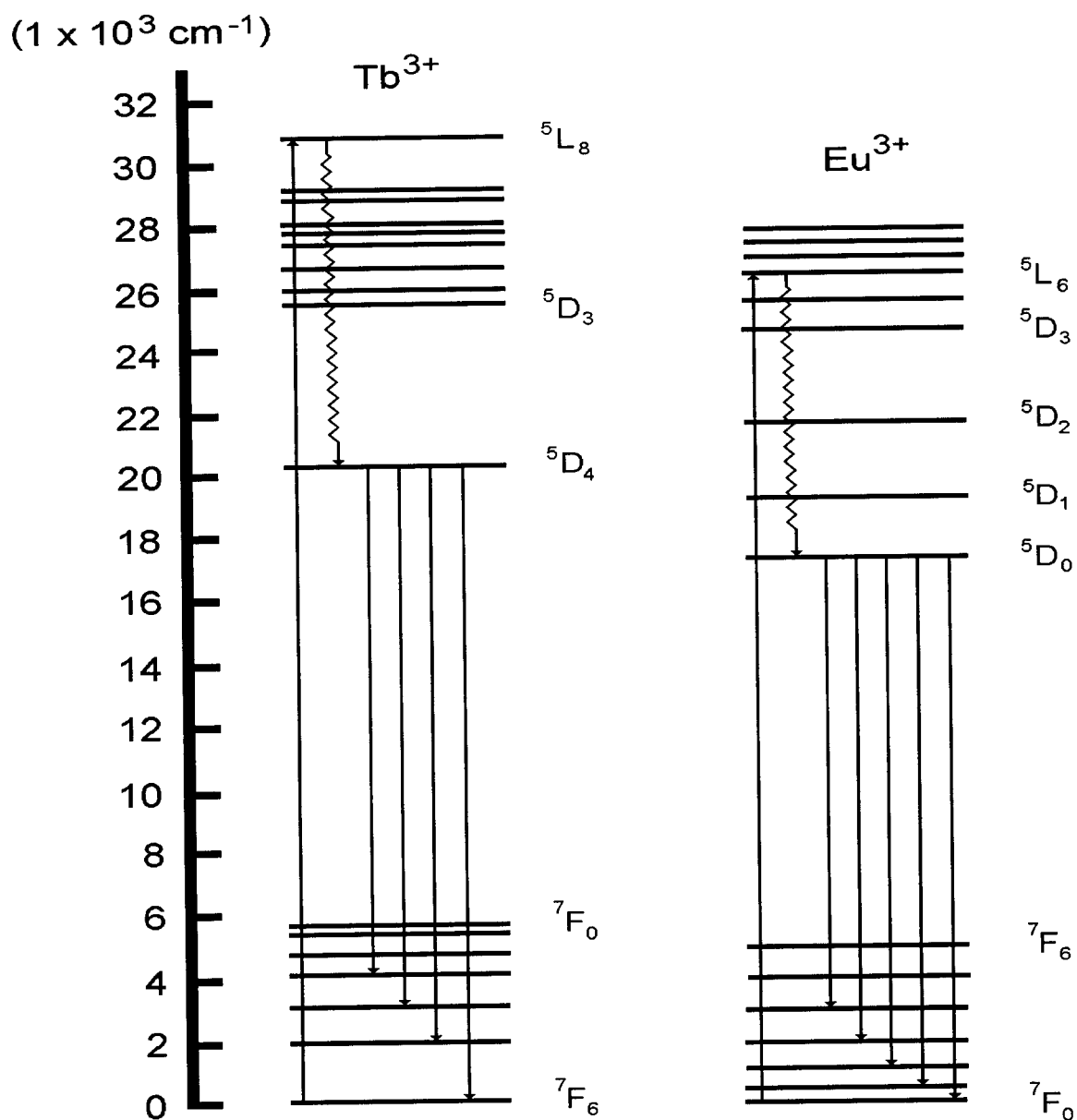
Figura 9.- Espectros de FT-IR de PAA-Eu(4%), PAA-Tb(4%) y PAA-Tb-Eu(1%-3%).

5.3 FLUORESCENCIA

Una vez confirmada la incorporación de los iones dopantes dentro de la matriz polimérica, se procedió a estudiar las propiedades luminiscentes de los materiales obtenidos para ver si la distribución de los dopantes se da de manera homogénea o no.

Una de las propiedades luminiscentes mas interesantes es la fotoluminiscencia, la cual puede presentarse como fluorescencia o fosforescencia. La palabra fotoluminiscencia significa el empleo de fotones para excitar la emisión de luz. Si la excitación de una molécula por la luz no provoca una reacción química o una transferencia de energía por colisión, entonces la molécula podrá eventualmente regresar al estado fundamental por pérdida de energía; es decir que este proceso se presenta como una emisión luminiscente. Hay dos caminos principales para que la molécula alcance el estado fundamental; ellos originan el fenómeno de la fluorescencia y de la fosforescencia. La fluorescencia es una emisión de vida corta que dura entre 10^{-8} a 10^{-5} s, mientras que la fosforescencia es una emisión de vida larga que dura entre 10^{-3} hasta el orden de segundos³⁵.

En el esquema 3 se muestran los diagramas de los niveles de energía de los iones de Tb^{3+} y Eu^{3+} ³⁵. En éste se ven las transiciones de absorción y de emisión $^7F_6 \rightarrow ^5L_8$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J= 3-6$) para el Tb^{3+} y $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J= 0-4$) para el Eu^{3+} respectivamente.



Esquema 3. Diagrama de niveles de energía del Tb³⁺ y Eu³⁺.

Varios cambios fueron observados en el comportamiento de las muestras poliméricas cuando el contenido de Tb³⁺ y Eu³⁺ se incrementa.

La figura 10 muestra los espectros de emisión del polímero puro y del polímero dopado con Eu^{3+} a diferentes concentraciones.

225983

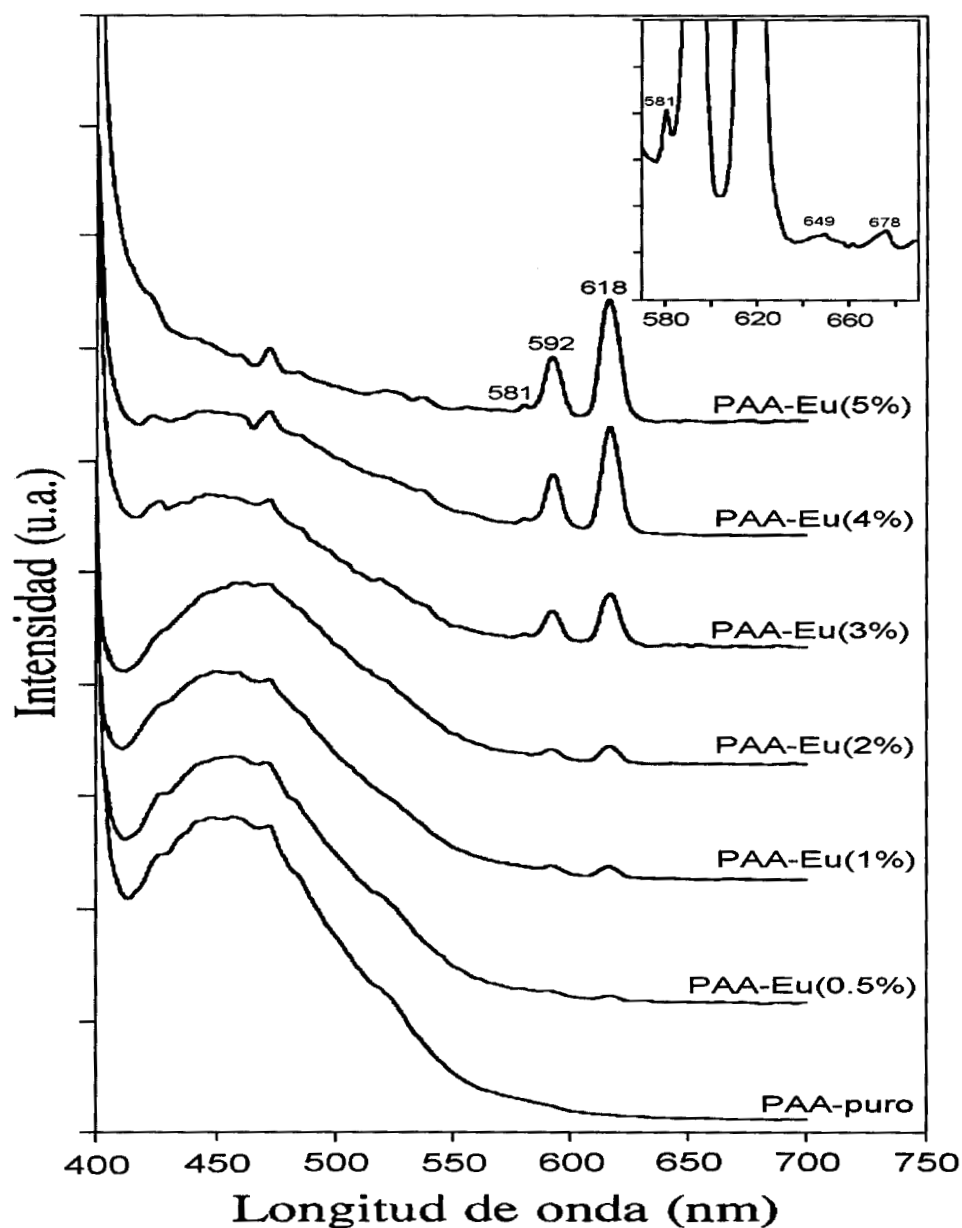


Figura 10. Espectros de emisión excitados a 394 nm de PAA-puro, PAA-Eu(0.5%), PAA-Eu(1%), PAA-Eu(2%), PAA-Eu(3%), PAA-Eu(3%) y PAA-Eu(5%). La figura insertada corresponde a una ampliación en la escala de intensidad.

Los espectros se obtuvieron utilizando una longitud de onda de excitación de 394 nm; esta longitud de onda de excitación, la cual corresponde a la transición $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ de Eu^{3+} , fue seleccionada del espectro de absorción del políácido acrílico dopado al 2%mol de europio^{13, 31} (no incluido).

El espectro de emisión de PAA-puro muestra una banda ancha alrededor de 450 nm asignada a la transición triplete→singulete del polímero, y no se presentan otras señales. Las señales debidas a los iones de Eu^{3+} corresponden a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (581 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (592 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (618 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (649 nm) y $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (678 nm)³²⁻³⁴.

Por incremento en la concentración de Eu^{3+} las señales principales producidas por el catión incrementan sus intensidades de emisión y se hacen mas definidas. Además, se puede observar un gran efecto en la intensidad de la fosforescencia de la matriz polimérica por incremento en la concentración de Eu^{3+} . La emisión del polímero decrece cuando se incrementa la concentración del catión y prácticamente desaparece cuando el polímero es dopado con 5% mol de Eu^{3+} .

La disminución en la intensidad de la fosforescencia de la matriz del polímero cuando la cantidad de Eu^{3+} aumenta puede explicarse por la coordinación de los iones Eu^{3+} con los aniones carboxilato como resultado de la neutralización parcial del polímero. Las fuertes

interacciones de los iones de Eu^{3+} con el polímero, debido a la formación del complejo, hace favorable la transferencia de energía no radiativa desde el estado triplete al estado singulete, inhibiendo la fosforescencia del polímero^{35, 36}.

La intensidad de la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ indica un medio asimétrico de los iones Eu^{3+} y que se forma un enlace Eu-O^{12-14} . El ensanchamiento homogéneo de las señales de emisión del ión dopante muestra que los iones de Eu^{3+} son incorporados en el polímero en un número pequeño de diferentes medios, en sitios prácticamente equivalentes. Estos resultados confirman la interacción fuerte entre los iones de Eu^{3+} con los grupos carboxilatos de la matriz del polímero como resultado de la neutralización parcial del poliácido acrílico. El aumento en la intensidad de la emisión del Eu^{3+} conforme su concentración se incrementa indica buena distribución de éste.

La figura 11 muestra los espectros de emisión de muestras con diferentes cantidades de Tb^{3+} (obtenidos excitando a 355 nm). Como puede observarse, los espectros presentan las señales correspondientes a las transiciones $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ y $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ debidas al Tb^{3+} ^{20,37,38}, junto con la banda de emisión de la matriz polimérica. Estos espectros siguen un comportamiento similar al indicado anteriormente para las muestras que contienen Eu^{3+} , un aumento en la intensidad de las señales debidas al dopante conforme aumenta su concentración y una disminución en la intensidad de la emisión del polímero como resultado de su neutralización parcial por

parte de los iones Tb^{3+} , lo cual indica que el dopante se distribuye de manera homogénea mediante la coordinación de los grupos carboxilato del polímero.

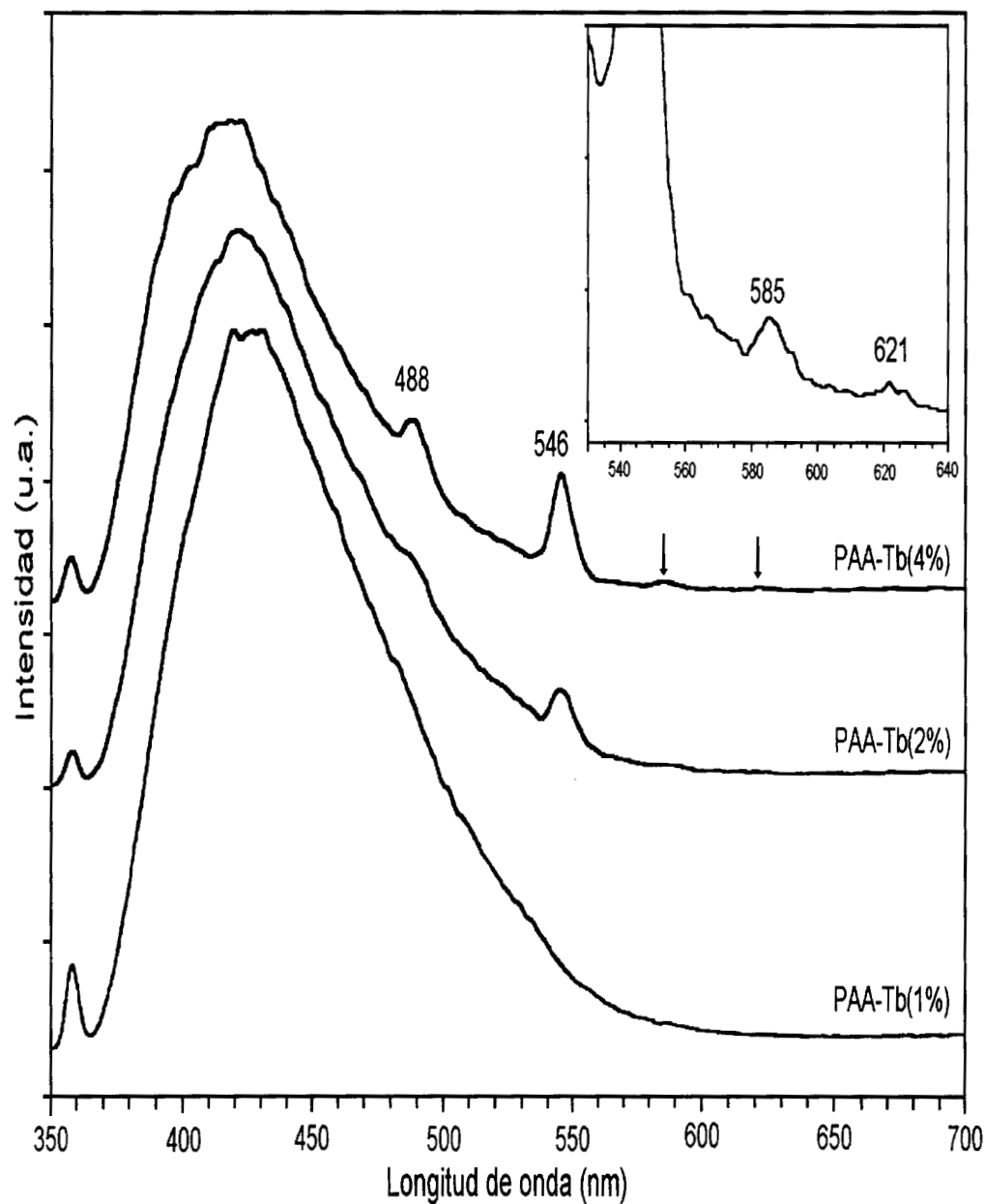


Figura 11. Espectros de emisión excitados a 355 nm de PAA-Tb(1%), PAA-Tb(2%) y PAA-Tb(4%). La figura insertada corresponde a una ampliación.

5.3.1 ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA

Una vez que se confirmó la obtención de una distribución homogénea de los iones dopantes dentro de la matriz polimérica se procedió a estudiar los fenómenos de transferencia de energía en estos materiales.

La transferencia de energía se refiere a que cuando los estados electrónicos son excitados la energía se disipa viajando dentro del material de un átomo o molécula a otro²². Es importante mencionar que una de las condiciones importantes para que ocurra la transferencia de energía es que el espectro de emisión de un centro absorbedor *A* traslape al espectro de absorción de un centro emisor *B*. Cuanto mayor sea este traslape mayor será la probabilidad de que ocurra la transferencia y también su eficiencia. De hecho se ha determinado experimentalmente que si los iones *A* y *B* se encuentran separados mas de 30 Å, la transferencia de energía difícilmente puede producirse²² aun cuando haya un traslape significativo entre el espectro de emisión de *A* y el de absorción de *B*.

Los espectros de excitación del polímero sólo y dopado con Eu^{3+} y Tb^{3+} se presentan en las figuras 12 y 13. Estos espectros fueron obtenidos monitoreando a 618 nm y a 546 nm, longitudes de onda que corresponden a los máximos de emisión de Eu^{3+} y Tb^{3+} respectivamente.

Cuando los espectros son obtenidos a 618 nm (figura 12), se observan las señales de absorción características del Eu^{3+} ^{32, 39, 40}, las cuales son ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_6$ (319nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ (362nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_J$ (377nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (395nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ (430nm) y ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (467 nm), sobrepuestas con una banda ancha que corresponde a la excitación del polímero.

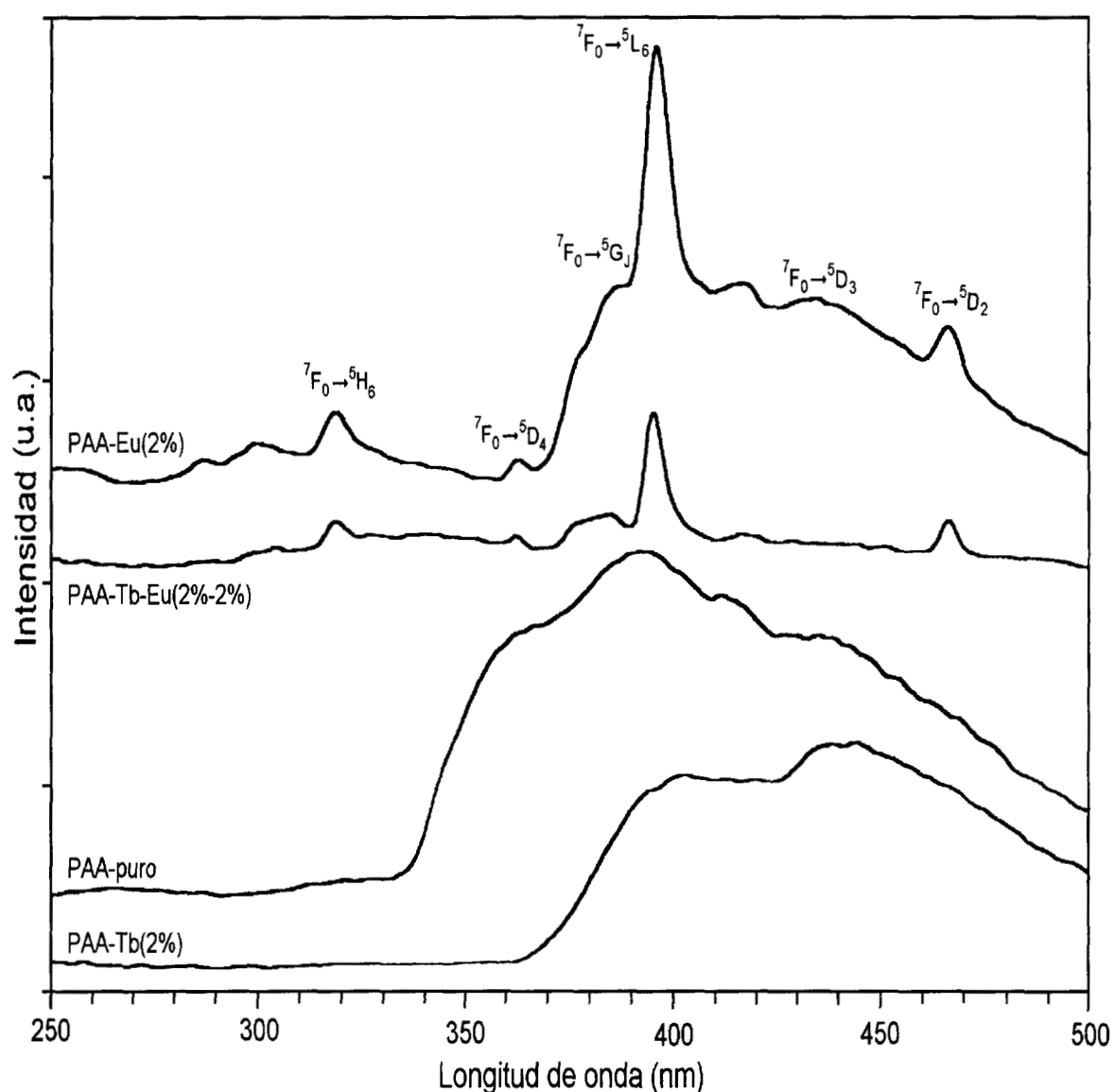


Figura 12. Espectros de excitación del PAA-puro, PAA-Eu(2%), PAA-Tb(2%) y PAA-Tb-Eu(2%-2%) ($\lambda_{\text{emisión}} = 618 \text{ nm}$).

Como puede observarse en la figura 12, la excitación del polímero es más eficiente en las muestras en las cuales el polímero se encuentra sólo o dopado únicamente con Eu^{3+} que en aquellas que contienen Tb^{3+} .

En el caso en el cual los espectros de excitación son obtenidos a 546 nm (figura 13), cuando se excita el polímero puro o dopado únicamente con Eu^{3+} los espectros son prácticamente idénticos y las muestras que contienen Tb^{3+} presentan las señales características de este ión⁴⁰.

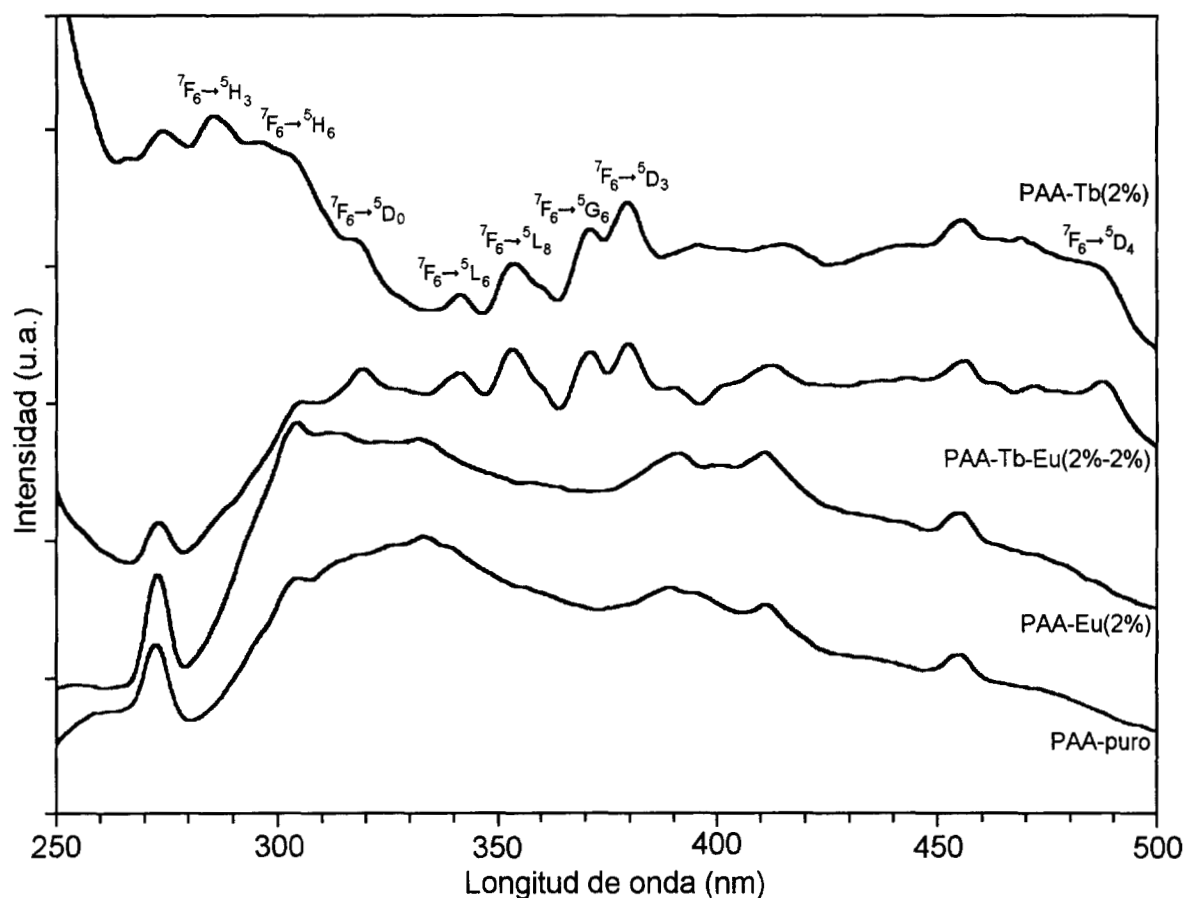


Figura 13. Espectros de excitación del PAA-puro, PAA-Eu(2%), PAA-Tb(2%) y PAA-Tb-Eu(2%-2%) ($\lambda_{\text{emisión}} = 546 \text{ nm}$).

Las señales características para el ión de Tb^{3+} son $^7F_6 \rightarrow ^5H_3$ (287 nm), $^7F_6 \rightarrow ^5H_6$ (304 nm), $^7F_6 \rightarrow ^5D_0$ (319nm), $^7F_6 \rightarrow ^5L_6$ (345nm), $^7F_6 \rightarrow ^5L_8$ (355nm), $^7F_6 \rightarrow ^5G_6$ (370nm), $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ (381nm) y $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ (488 nm), junto con las señales de excitación del polímero.

Con base en estos resultados se seleccionó una longitud de onda de excitación de 330 nm, la cual no corresponde a alguno de los picos de absorción de los iones de Tb^{3+} y Eu^{3+} .

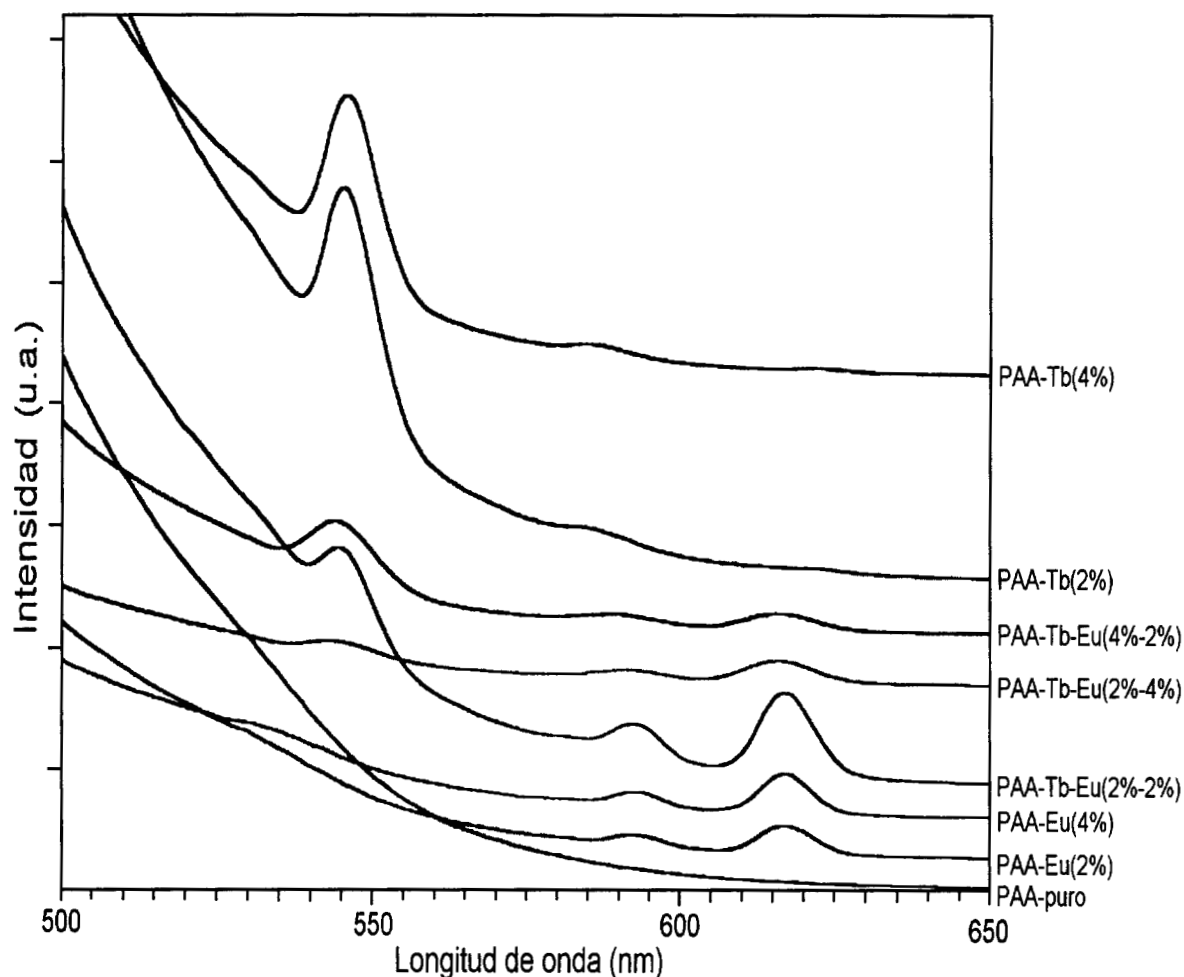


Figura 14. Espectros de emisión de PAA-puro, PAA-Tb(2%), PAA-Eu(2%), PAA-Tb(4%), PAA-Eu(4%), PAA-Tb-Eu(2%-2%), PAA-Tb-Eu(2%-4%) y PAA-Tb-Eu(4%-2%). ($\lambda_{excitación} = 330$ nm).

Cuando las muestras son excitadas con esta radiación, los espectros muestran las señales de emisión características de ambos dopantes, junto con la señal de emisión del polímero, como se muestra en la figura 14. En esta figura pueden observarse algunos hechos muy significativos.

El primero de ellos es que, aunque esta energía de excitación no corresponde a la absorción de ninguno de los dopantes (ver esquema 3 y figuras 12 y 13), la emisión de éstos es claramente observada, lo que indudablemente es debido a un mecanismo de transferencia de energía de la matriz polimérica a los iones metálicos^{38, 41}.

El segundo hecho importante es que cuando el polímero es dopado únicamente con uno de los dopantes, se observan cambios en la intensidad de emisión de éstos. En el caso de Eu^{3+} se presenta un aumento en la intensidad de su emisión conforme la cantidad de este ión se incrementa, pero en el caso de Tb^{3+} hay una disminución en la intensidad de emisión al aumentar la cantidad de dopante. Este hecho puede ser explicado considerando que los procesos de transferencia de energía entre la matriz y el dopante son más eficientes en el caso de Eu^{3+} como puede observarse en las figuras 10 y 11 donde se encuentra que el decaimiento no radiativo del polímero es más influenciado por los iones Eu^{3+} que por los de Tb^{3+} .

El tercer aspecto importante que se presenta en la figura 14 es que la incorporación de ambos dopantes en el polímero provoca un

aumento en la emisión del Eu^{3+} y una disminución en la emisión de Tb^{3+} , lo que claramente indica que en estas muestras se presenta la transferencia de energía no solo del polímero al Eu^{3+} , sino que además hay la transferencia del Tb^{3+} al Eu^{3+} ⁴².

La transferencia de energía de Tb^{3+} a Eu^{3+} puede ser comprobada analizando los espectros de emisión con energía de excitación de 488 nm, la cual corresponde a una de las bandas de absorción de Tb^{3+} (figura 13).

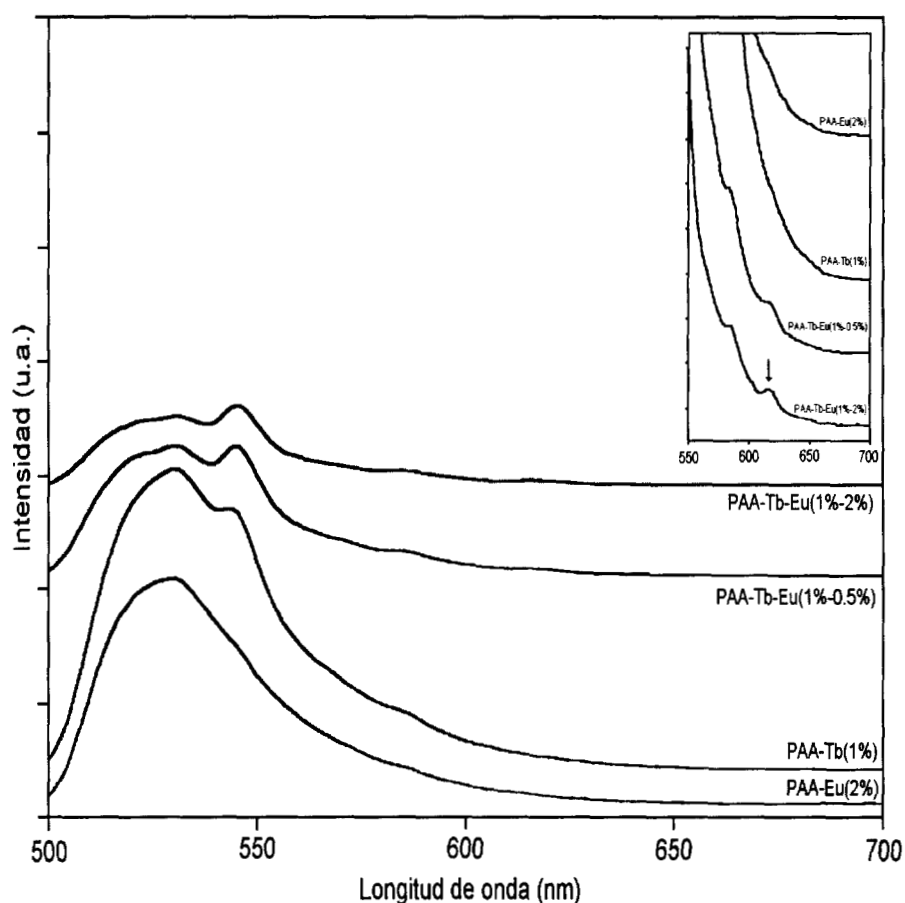


Figura 15. Espectros de emisión de PAA-Eu(2%), PAA-Tb(1%), PAA-Tb-Eu(1%-0.5%) y PAA-Tb-Eu(1%-2%) ($\lambda_{\text{excitación}}$ de 488 nm). La figura insertada representa una ampliación.

En los espectros que se presentan en la figura 15 puede observarse que cuando solo se encuentra Eu^{3+} como dopante éste no emite, pero cuando Tb^{3+} está presente aparecen las señales de emisión del Eu^{3+} , a pesar de que solo los iones Tb^{3+} fueron excitados. Este hecho comprueba la transferencia de energía de Tb^{3+} a Eu^{3+} dentro del polímero.

225983

Se están realizando mediciones del tiempo de vida media de los estados excitados, así como de las intensidades para poder determinar si el proceso de transferencia de energía se da de manera radiativa o no radiativa. También se están calculando las distancias entre un ion y otro para corroborar que las distancias son las adecuadas y que se encuentran dentro del rango establecido para que haya una buena transferencia de energía.

6.- CONCLUSIONES

6.- CONCLUSIONES

De los resultados de IR-FT, RMN y Fluorescencia podemos concluir que los iones de terbio y europio pueden ser introducidos de manera relativamente sencilla en una matriz polimérica de tipo acrílico ya sea juntos o separados sin provocar la segregación de los dopantes.

La introducción de estos iones provoca cambios sustanciales en las propiedades espectroscópicas de la matriz polimérica.

Los resultados de luminiscencia indican que las bandas anchas debidas a la fosforescencia del polímero muestran una fuerte dependencia de la concentración del dopante: un incremento en la concentración del dopante produce una reducción en la intensidad de la fosforescencia. Este efecto es más significativo cuando el dopante es Eu^{3+} .

Cuando los polímeros son dopados con iones de Tb^{3+} y Eu^{3+} puede observarse una transferencia de energía no sólo de la matriz al dopante, sino que además entre los iones terbio y europio. En esta transferencia el terbio funciona como el emisor y el europio como el aceptor. La buena distribución de los iones de europio y terbio en el polímero impide una eficiente transferencia de energía entre ellos, siendo mas importante la que se presenta entre el poli(ácido acrílico) y el Eu^{3+} .

7.- BIBLIOGRAFÍA

7.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- G. Allen, J. Bevington, Comprehensive polymer science, Vol. 1
Polymer characterization (Pergamon press., England, 1989).
- 2.- H. Mark, Encyclopedia of polymer science and technology (De. J.
Willey and Sons Inc., New York 1985).
- 3.- J. Dong, Y. Osaki, and K. Nakashima, J. Polym. Sci. B: Polym.
Phys., 35 (1997) 507.
- 4.- H. Hu, J. Saniger, J. Garcia-Alejandre, and V. M. Castaño, Mater.
Lett., 12 (1991) 281.
- 5.- S. D. Lee, G. H. Hsiue, and C. Y. Kao, J. Polym. Sci. A: Polym.
Chem., 34 (1996) 141.
- 6.- J. S. Yang, and G. H. Hsiue, J. Polym. Sci. B: Polym. Phys., 35
(1997) 909.
- 7.- R. Dagani, Chem. & Eng. News, June 9 (1997) 26.
- 8.- L. D. Carlos, and A. L. L. Videira, Phys. Rev. B, 49 (1994) 11721.
- 9.- T. Fujinami, M. A. Metha, Y. Yamada, M. Hiramatsu, and I. Hirano,
J. Polym. Sci. B: Polym Phys., 35 (1997) 2057.

- 10.- M. M. S. Puga, L. D. Carlos, T. M. A. Abrantes, and L. Alcacer, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 2383.
- 11.- B. T. Stone, V. C. Costa, and K. L. Bray, *Chem Mater.*, 9 (1997) 2592.
- 12.- M. Nogami, and Y. Abe, *J. Non-Cryst. Solids*, 197 (1996) 73.
- 13.- Y. Nageno, H. Takebe, K. Morinaga and T. Isumitani, *J. Non-Cryst. Solids*, 169 (1994) 228.
- 14.- C. McDonagh, G. Ennis, P. Marron, B. O'Kelly, Z. R. Tang, and J. F. McGilp, *J. Non-Cryst. Solids*, 147&148 (1992) 97.
- 15.- C. A. Vincent, *Prog. Solid State Chem*, 17 (1987) 189.
- 16.- N. Sabbatini, M. Guardigli and J.M. Lenh, *Coord. Chem. Rev*, 123 (1993) 201.
- 17.- M. Armand and M. Gauthier, in: *High conductivity solid ionic conductors*, eds. T. Takahashi (Word Scientific, Singapore, 1989) pp 114.
- 18.- L. D. Carlos and A.L.L. Vidiera, *Chem. Phys. Lett.*, 264 (1997) 57.
- 19.- F. S. Richardson, *Chem. Rev.*, 82 (1982) 541.

- 20.- V. Crescenzi, H. G. Brittain, N. Yoshino and Y.Okamoto, J. Polym. Sci.: Polym Phys., 23.(1985) 437.
- 21.- S. R. Sandler, and W. Karo, Polymer syntheses Vol II, 2^a ed. (Academic Press, San Diego, CA, 1994), pp. 299.
- 22.- J. Rubio Oca, Ciencia, 37 (1986) 169.
- 23.- J. R. Dyer, Applications of Absortion Spectroscopy of Organic Comp. Prentice-Hall, Englewood New Jersey E.U.A. (1973) pp. 22-32.
- 24.- C. K. Clifford, and L.H Shulman, Luminescence in Solids State Physics , 5 Ac. Perss (1998).
- 25.- A. F. Cockerill, G. L. O. Davies, R. C. Harden, and D. M. Rackham, Chem. Rev., 73 (1973) 553.
- 26.- A. J. Gordon, and R. A. Ford, The chemist's companion, A handbook of practical data, techniques, and references (Wiley.Interscience, New York 1972), pp. 269.
- 27.- G. C. Levy, R. L. Lichter, and G. L. Nelson, Carbon-13 Nuclear magnetic resonance spectroscopy, 2^a ed., (Jhon Wiley & Sons, New York, 1980), pp. 143.

- 28.- E. Nieboer, C. K. Jørgensen, R. D. Peacock and R. Reisfeld, Structure and bonding: Rare earths vol 22, eds. J. D. Dunitz, P. Hemmerich, R. H. Holm, J. A. Ibers, C. K. Jørgensen, J. B. Neilands, D. Reinen and R. J. P. Williams (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1975), pp 13-17
- 29.- S. S. Cutié, P. B. Smith, D. E. Henton, T. L. Staples, and C. Powel, J. Polym. Sci. B: Polym. Phys., 35 (1997) 2029.
- 30.- T. Iwamura, Y. Tomita, M. Susuki, and T. Endo, J. Polym Sci. A: Polym. Chem., 36(1998) 1515.
- 31.- M. Bettinelli, A. Speghini, M. Ferrari, and M. Montagna, J. Non-Cryst. Solids, 201 (1996) 211.
- 32.- L. D. Carlos, M. Assuncao, and L. Alcácer, J. Mater. Res., 10 (1995) 202.
- 33.- R. Clement, A. Leautic, and A. H. Francis, J. Phys. Chem., 95 (1991) 5405.
- 34.- M. F. Hazenkamp, G. Blasse, and Sabbatini, J. Phys. Chem., 95 (1991) 783.
- 35.- R. Chang, Principios básicos de espectroscopía (Editorial AC, Madrid, 1977), pp. 244, 248.

- 36.- D. Rendell, Fluorescence and phosphorescence spectroscopy. Analytical chemistry by open learning. Edited by D. Mowthorpe (John Wiley & Sons, London, 1987), pp. 125.
- 37.- B. C. Joshi, J. Non-Cryst. Solids, 180 (1995) 217.
- 38.- X. Fan, M. Wang, and Z. wang, J. Phys. Chem. Solids, 60 (1999) 53.
- 39.- L. G. DeShazer, and G. H. Dieke, J. Chem. Phys., 38 (1963) 2190.
- 40.- G. S. Ofelt, J. Chem. Phys., 38 (1963) 2171.
- 41.- L. R. Matthews, X. Wang, and E. T. Knobbe, J. Non-Cryst. Solid, 178 (1994) 44.
- 42.- V. A. Smirnov, O.E. Philippova, G. A. Sukhadolski, and A. R. Khokhlov, Macromolecules, 31 (1998) 1162.